

SÉRIE A, n° 3420

N° D'ORDRE :

4292

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-PHILIPPE PIED

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE DIVERS
POLYAMIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

CHAMPETIER } *Examineurs.*
WILLEMART }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960

SÉRIE A, n° 3420

N° D'ORDRE :

4292

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN-PHILIPPE PIED

1^{re} THÈSE. — PRÉPARATIONS ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE DIVERS
POLYAMIDES.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le

devant la Commission d'examen.

MM. LAFFITTE *Président.*

CHAMPETIER

WILLEMART } *Examineurs.*

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1960



FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

Doyen M. J. PÉRÈS.

PROFESSEURS

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des nombres.
DE BROGLIE	T	Théories physiques.	QUELET	T	Chimie organique.
PRENANT	T	Anatomie et histologie comparées.	CAGNIARD	T	Géophysique appliquée.
PÉRÈS	T	Mécanique des fluides et applications.	CHAMPETIER	T	Chimie macromolécul.
BARRABE	T	Géologie structurale et Géologie appliquée.	CUVILLIER	T	Macropaléontologie.
BOURCART	T	Géographie physique et Géologie dynamique.	JUNG	T	Pétrographie.
PLANTEFOL	T	Botanique.	TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique.
GRASSÉ	T	Évolution des êtres organisés.	WIEMANN	T	Chimie org. et structurale.
PRÉVOST	T	Chimie organique.	JACQUINOT	T	Spectroscopie et Physique céleste.
BOULIGAND	T	Application de l'analyse à la Géométrie.	VASSY	T	Physique de l'atmosphère.
CHAUDRON	T	Chimie appliquée.	DESTOUCHES	T	Théories physiques.
WYART	T	Minéralogie.	M. PRUVOST	T	Géologie.
TEISSIER	T	Zoologie.	AMIEL	T	Chimie générale.
MANGENOT	T	Biologie végétale.	HOCART	T	Minéralogie.
P. AUGER	T	Physique quantique et Relativité.	J.-P. MATHIEU ..	T	Physique (option) (Orsay).
MONNIER	T	Physiologie générale.	COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.).
PIVETEAU	T	Paléontologie.	MAY	T	Zoologie (Orsay).
ROCARD	T	Physique (E.N.S.).	CHOQUET	T	Théorie des fonct. et topologie.
H. CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.).	FELDMANN	T	Biologie végétale marine.
LAFFITTE	T	Chimie générale.	GUINIER	T	Physique des solides.
FAVARD	T	Géométrie supérieure.	JOST	T	Physiologie comparée.
COULOMB	T	Physique du Globe.	FORTET	T	Calcul des prob. et physique math.
M ^{lle} COUSIN	T	Biologie animale (S.P.C.N.).	SCHWARTZ	T	Calcul diff. et intégr.
CHRÉTIEN	T	Chimie minérale.	GROUARD	T	Physiologie végétale.
P. DRACH	T	Zoologie.	MALAVAU	T	Aviation.
KASTLER	T	Physique (E.N.S.).	BRELOT	T	Calcul différentiel.
EPHROSSI	T	Génétique.	NORMANT	T	Synthèse organique.
WORMSER	T	Biol. physico-chimique.	BÉNARD	T	Chimie minérale.
RIVIÈRE	T	Géologie (S.P.C.N.) (Orsay).	BUYAT	T	Pétanque (E.N.S.).
GAUTHERET	T	Biol. végétale (P.C.B.).	DUGUÉ	T	Statistiques mathém.
LUCAS	T	Recherches physiques.	GELOSO	T	Chimie (S.P.C.N.).
A. THOMAS	T	Biologie cellulaire.	SOULAIRAC	T	Psychophysiologie.
ARNULF	T	Optique appliquée.	ULRICH	T	Physiologie végétale.
M. MORAND	T	Enseignement de physique.	MARÉCHAL	T	Optique théorique et appliquée.
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.).	KIRRMANN	T	Théories chimiques.
FORTIER	T	Mécanique expérim. des fluides.	CHADEFAUD	T	Botanique.
DANJON	T	Astronomie.	DESTRIAU	T	Physique (M.P.C.).
PETIT	T	Biologie maritime.	M ^{lle} LE BRETON ..	T	Physiologie générale.
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique.	SALEM	T	Mathématiques générales.
GALLIEN	T	Embryologie.	LELONG	T	Mathématiques générales.
EICHROHN	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	DEVILLERS		Anatomie et Histologie comparées.
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (S.P.C.N.).	ERRESMANN	T	Topologie algébrique.
M ^{lle} CAUCHOIS	T	Chimie physique.	FRANÇON	T	Physique (S.P.C.N.).
THELLIER	T	Physique du Globe.	GLANGEAUD	T	Géographie physique et Géologie dynamique.
L'HÉRATIER	T	Génétique.	GODEMENT	T	Mathématiques (M.G.P.).
GRIVET	T	Radioélectricité.	PISOT	T	Technique mathématique de la physique.
PONCIN	T	Mécanique générale.	E. ROCH	T	Géologie.

PROFESSEURS (*Suite*)

SCHATZMANN.		Astrophysique.	TEILLAC	Physique nucléaire et radioactivité.
TERMIER	T	Paléontologie stratigraphique.	TONNELAT	Biologie physico-chimique.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales.	VILLE	T Économétrie.
LENNUIER		Physique (M.G.P.).	WILLEMART	Chimie (P.C.B.).
RIZET		Génétique.	DODÉ	T Chimie (S.P.C.N.) (Orsay).
ROUTIER		Géologie appliquée.	FREYMAN	T Physique générale.
M ^{me} TONNELAT	T	Relativité.	GUINOCHE	T Biologie végétale (Orsay).
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.).	ROLLET	T Chimie (P.C.B.).
SOUCHAY	T	Chimie générale.	M ^{lle} JOSIEN	T Chimie (P.C.B.).
AIGRAIN	T	Electrotechn. générale.	CHEVALLEY	T Géométrie algébrique et théorie des groupes.
BRUSSET		Chimie minérale.	ARNOULT	T Electronique.
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies.	CHAPELLE	T Physique (M.P.C.) (Orsay).
M ^{me} CHAIX		Chimie biologique.	DELANGE	T Mathématiques (Orsay).
M ^{me} HUREL-PY ..		Biologie végétale (P.C.B.).	DENY	T Mathématiques (M.G.P.).
PIAUX		Chimie (M.P.C.).	GERMAIN	T Mécanique théorique des fluides.
BRUN		Mécanique expérimentale des fluides.	G. LUCAS	T Géologie.
LEDERER	T	Chimie biologique.	ALLARD	Chimie physique.
M ^{me} DUBREIL ..	T	Mathématiques.	BERTHELOT	Physique nucléaire et radioactivité.
M ^{me} LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.).	BRICARD	Météorologie et physique de l'atmosphère.
BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.).	M ^{me} ALBE-FESSARD.	Psycho-physiologie.
COTTE	T	Physique (Orsay).	FRIEDEL	Physique des solides.
J. E. DUBOIS	T	Chimie organique.	M. JULIA	Étude des molécules organiques complexes.
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.).	LENDER	Biologie animale (S.P.C.N.) (Orsay).
André MICHEL ..	T	Chimie (S.P.C.N.).	MAGAT	Physico-chim. des rayonnements.
OLMER	T	Energétique générale.	M ^{lle} QUINTIN	Electrochimie.
ROUAULT	T	Physique générale.	MONOT	T Chimie du métabolisme.
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée.	PENOIT	T Physiologie animale.
BARCHIEWITZ		Chimie physique.	DE FOSSEL	T Analyse numérique.
BROSSEL		Physique atomique.	CHARLOT	T Chimie analytique.
BUSER		Physiologie comparée.	HAÏSSINSKY	T Radiochimie.
CAMUS		Physiol. vég. (3 ^e cycle).		
CASTAING		Physique générale.		
CURIEN		Minéralogie et cristallographie.		
MOYSE		Physiol. vég. (Orsay).		
PANNETIER		Chimie (S.P.C.N.).		
POSSOMPES		Zoologie.		
PULLMANN		Chimie théorique.		

Secrétaire Général CH. MONIER.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

AU SOUVENIR DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MAÎTRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR GEORGES CHAMPETIER

En témoignage de ma profonde admiration

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles de la Ville de Paris, sous la direction de M. le Professeur G. Champetier.

Je lui exprime ma profonde gratitude pour les précieux conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer et qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie mes camarades pour l'amitié qu'ils m'ont témoignée et qui a contribué à rendre très agréable l'atmosphère du laboratoire.

J'adresse aussi mes remerciements au Centre de Microanalyse du Laboratoire Municipal pour l'appui technique dont il a bien voulu me faire profiter.

PRÉPARATION ET PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DE DIVERS POLYAMIDES (*)

Par JEAN-PHILIPPE PIED

INTRODUCTION

Il n'y a pas beaucoup plus de dix ans que les propriétés physiques des composés macromoléculaires ont pu être reliées à leur constitution chimique et à leur structure.

Ces propriétés dépendent de nombreux facteurs dont les plus importants sont la grandeur, la forme, les interactions latérales, la symétrie et la flexibilité interne des macromolécules. Il est d'ailleurs difficile de séparer l'influence de ces différents facteurs, mais il est possible de dégager des règles qui relient les propriétés physiques à la constitution et à la structure à l'état solide des macropolymères.

G. Champetier et R. Aelion ⁽¹⁾ ont montré que le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'intensité des liaisons hydrogènes et que les propriétés physiques et mécaniques qui dépendent directement de la cohésion moléculaire, la résistance à la rupture, par exemple, varient dans le même sens.

O.-B. Edgar et R. Hill ⁽²⁾ ont remarqué que la température de transition des copolymères du polytéraphthalate et polyadipate d'éthylène glycol est une fonction linéaire du nombre de groupes paraphénylène pour 100 atomes de la chaîne aliphatique.

Dans cette étude nous avons cherché à déterminer les relations qui lient certaines propriétés physiques des polyamides à leur indice d'interaction hydrogène.

Après avoir défini la température de transition et l'indice d'interac-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le devant la Commission d'examen.

⁽¹⁾ G. CHAMPETIER et R. AELION, *Bull. Soc. Chim.*, 1948, **15**, 683.

⁽²⁾ O. B. EDGAR et R. HILL, *J. Polym. Sci.*, 1958, **8**, 1.

tion hydrogène des polyamides, nous exposerons dans le premier chapitre les propriétés qui les relient et les moyens de les étudier.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les techniques de préparation des amino-acides qui, polymérisés ou copolymérisés, nous ont fourni des polyamides de différents indices d'interaction hydrogène.

L'étude de la polycondensation des ω -amino-acides fera l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous décrirons la technique des mesures des températures de transition et nous essaierons de déduire des résultats les lois qui unissent la température de transition et la densité des polyamides à leur indice d'interaction hydrogène.

Enfin, les propriétés mécaniques des fibres des polyamides et copolyamides seront étudiées dans le cinquième chapitre.

CHAPITRE PREMIER

Lorsque l'on refroidit très lentement du caoutchouc à partir de la température ordinaire, son volume spécifique diminue régulièrement avec la température jusqu'à 10° . A cette température, il cristallise et la

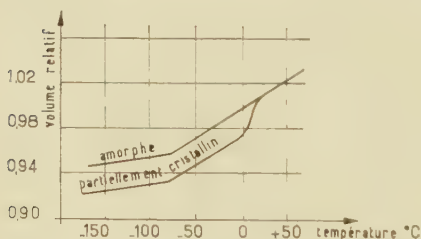


Fig. 1. — Volume relatif du caoutchouc amorphe et partiellement cristallin en fonction de la température (d'après BEKEDZIL).

courbe de variation de son volume spécifique en fonction de la température présente une discontinuité. En continuant le refroidissement, on constate qu'à la température de -73° , la pente de la courbe change brusquement d'inclinaison. Le caoutchouc, au-dessous de cette température, devient dur et cassant (fig. 1).

Cette température de -73° pour le caoutchouc a été appelée **température de transition**. L'existence d'une température de transition est générale pour les macropolymères linéaires.

Définition de la température de transition. — Si l'on désigne par G l'enthalpie libre, ses dérivées premières par rapport à la pression et la température sont :

$$\frac{\partial G}{\partial p} = V \qquad \frac{\partial G}{\partial T} = -JS.$$

Ses dérivées secondes sont :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial t} = \alpha V \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = -\beta V \quad \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} = -J \frac{C_p}{T}$$

où V désigne le volume, S l'entropie, C_p la chaleur spécifique, α le coefficient de dilatation cubique, β le coefficient de compressibilité.

Ehrenfest définit transformation de premier ordre toute transformation qui se manifeste par une discontinuité des dérivées premières de l'enthalpie libre, c'est-à-dire le volume V et l'entropie S . La fusion, la vaporisation et la sublimation sont des transformations de premier ordre et le point de fusion est une température de transition de premier ordre.

Une discontinuité des dérivées secondes de l'enthalpie libre définit une transformation du second ordre.

A pression constante la température à laquelle on observe une discontinuité de la chaleur spécifique et du coefficient de dilatation est appelée température de transition du second ordre.

La température de -73° pour le caoutchouc paraît correspondre à ce second phénomène. C'est pour cette raison que pendant longtemps elle a été appelée température de transition du second ordre. Elle peut être mise en évidence avec plus ou moins de netteté par d'autres propriétés physiques, par exemple, l'indice de réfraction, la conductibilité thermique, les propriétés diélectriques, les propriétés mécaniques.

On admet en général que des segments de la chaîne macromoléculaire appelés unités cinétiques d'Eyring sont considérablement gênés dans leur mouvement de libre rotation aux températures inférieures à celle de transition et qu'ils sont figés vis-à-vis de l'échelle de temps utilisée. Aux températures supérieures à celle de transition les domaines amorphes des polymères sont élastiques. Aux températures inférieures ils sont plastiques.

Influence de la vitesse de refroidissement et de la sollicitation. — En fait, cette température dépend de la vitesse de refroidissement du polymère et elle pourrait même disparaître dans le cas du polystyrène comme l'ont montré Boyer et Spencer ⁽³⁾ si le refroidissement était suffisamment lent pour permettre de véritables états d'équilibre.

La température dite de transition du second ordre augmente avec la fréquence de la sollicitation.

H. Mark, Alfrey et Goldfinger ⁽⁴⁾ admettent qu'à cette température la vitesse à laquelle l'équilibre est atteint est du même ordre de grandeur que la durée des expériences.

⁽³⁾ R. F. BOYER et R. S. SPENCER, *J. Appl. Phys.*, 1945, **16**, 594.

⁽⁴⁾ T. ALFREY, G. GOLDFINGER et H. MARK, *J. Appl. Phys.*, 1943, **14**, 700.

Influence de la cristallinité. — La température dite de transition du second ordre s'élève avec le taux de cristallinité de certains polymères. C'est le cas du polytéréphtalate d'éthylène glycol ⁽¹⁾ et ⁽⁶⁾. Ces faits expérimentaux montrent donc bien que cette température ne correspond pas exactement à la définition qu'Ehrenfest a donné de la température de transition du second ordre. C'est pourquoi nous l'appellerons simplement *température de transition* ou T_2 .

Influence des interactions macromoléculaires et de la structure. — La température de transition et la température de fusion ont souvent été comparées.

R.-G. Beaman ⁽⁷⁾ a établi sur un grand nombre de polymères que le rapport des températures de fusion et de transition exprimées en degré absolu est voisin de 2/3.

O.-B. Edgar et R. Hill ⁽²⁾ vérifient cette loi dans le cas du polytéréphtalate et du polysébacate d'éthylène glycol.

H. Mark ⁽⁸⁾ a montré que le point de fusion des polymères dépend de leur énergie de cohésion moléculaire. Cette énergie doit être liée à leur température de transition.

Les polymères de faible énergie de cohésion sont des élastomères comme le caoutchouc. Au contraire, les liaisons hydrogène qui s'établissent entre les chaînes du nylon lui assurent une forte cohésion moléculaire et sont responsables de son haut point de fusion et de ses bonnes propriétés textiles.

L'ensemble de ces résultats sont réunis dans le tableau Ia.

TABLEAU Ia
*Points de fusion et de transition,
énergie de cohésion de quelques polymères.*

	T_f °K	T_2 °K	Énergie de cohésion pour 5 Å° de longueur de chaîne	T_f °K/ T_2 °K
Nylon	538	323	5 800 cal/mol	0,60
Caoutchouc	300	200	1 300 cal/mol	0,67
Polytéréphtalate d'éthylène glycol	543	353		0,65
Polysébacate d'éthylène glycol	323	203		0,63

⁽¹⁾ J. COSTI, Thèse Paris, 1955.

⁽²⁾ M. S. KOLEB et E. I. IZARD, *J. Appl. Phys.*, 1946, **20**, 564.

⁽⁷⁾ R. G. BEAMAN, *J. Polym. Sc.*, 1952, **9**, 470.

⁽⁸⁾ H. MARK, *Ind. Eng. Chem.*, 1942, **34**, 1343.

Le point de fusion du polytéréphtalate d'éthylène glycol est beaucoup plus élevé que celui du polyadipate d'éthylène glycol, car le noyau benzénique de l'acide téréphtalique accroît considérablement la rigidité de ce polyester.

Edgar et Hill ont montré que la température de transition des copolymères du téréphtalate et du sébacate d'éthylène glycol est une fonction linéaire du nombre de groupement paraphénylène pour 100 atomes de la chaîne aliphatique.

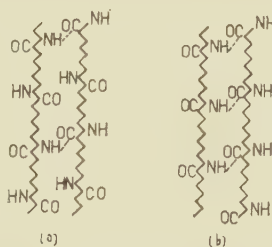
La présence, dans la chaîne macromoléculaire d'un polyamide, du noyau hexagonal rigide parasubstitué maintient la symétrie moléculaire et accroît la rigidité des chaînes macromoléculaires, elle atténue fortement l'effet dû à la disparition des liaisons hydrogène. Ainsi le point de fusion du polypipérazino undécanamide $F = 142^\circ$ n'est abaissé que de 50° par rapport à celui du polyundécanamide $F = 192^\circ$ ⁽⁹⁾.

Cependant, les propriétés physiques des polymères dépendent aussi d'autres propriétés. L'introduction de doubles ou triples liaisons dans les polymères diminue la flexibilité des chaînes macromoléculaires. Le point de fusion est diminué, mais le point de transition T_2 est augmenté ⁽¹⁰⁾.

Les polyéthylènes de Natta et Ziegler, qui ont des possibilités d'arrangement compact plus grandes dans les domaines cristallins que les polyéthylènes haute pression plus ramifiés, ont des propriétés mécaniques bien supérieures et un point de fusion plus élevé.

Structure des polyamides. — L'étude aux rayons X de la structure des polyamides montre que les chaînes macromoléculaires dessinent des zig zag plans et s'unissent les unes aux autres dans ces plans

Fig. 2. — Formation des liaisons hydrogène des polyamides : a) à nombre impair de groupes CH_2 ; b) à nombre pair de groupes CH_2 .



par des liaisons hydrogènes de manière à former des feuillets qui sont assemblés par des interactions van der Waals. Ce sont des liaisons hydrogène d'une énergie de dissociation de l'ordre de 5 000 à 8 000 calo-

⁽⁹⁾ G. CHAMPETIER, M. LAVALOU et J. P. PIED, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 710.

⁽¹⁰⁾ C. S. HARVEL et J. M. JOHNSON, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1674 ; C. S. HARVEL et C. M. YOUNG, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1066.

ries par molécule-gramme, beaucoup plus fortes que les liaisons van der Waals d'une énergie de quelques centaines de calories, qui sont responsables de la forte cohésion moléculaire de 5800 calories calculée pour 5 Å de longueur de chaîne ⁽⁸⁾.

La détermination par les rayons X de la maille des polyamides du type nylon montre que lorsque le nombre de groupements CH₂ qui séparent les fonctions amides est pair, tous les groupes NH d'une chaîne sont à la distance minima d'approche des groupes CO de la chaîne voisine correspondant à la formation de liaison hydrogène normale soit 2,8 Å (voir fig. 2). Lorsque le nombre de CH₂ entre les fonctions amides est impair, il semble que la moitié seulement des groupes CO et NH peuvent former entre eux des liaisons hydrogène normales. Les autres groupes se trouvent écartés de 3,5 Å et donnent des interactions hydrogène plus faibles. L'intensité de ces liaisons hydrogène est égale à 0,8 fois l'intensité de la liaison hydrogène normale dans le cas particulier des polyamides que nous avons étudiés.

Définition de l'indice d'interaction hydrogène I_H. — G. Champetier et R. Aelion ont défini cet indice.

Dans le cas de polyamides à nombre pair de CH₂ entre les groupes amides, l'*indice d'interaction* est égal au nombre de liaisons hydrogène pour 100 atomes de la chaîne. Ainsi pour le polyamide HO—[CO—(CH₂)_n—NH]_x—H.

$$I_H = \frac{200}{n+2}$$

Dans le cas des polyamides à nombre impair de CH₂ entre les groupes amides, il faut faire une correction puisque la moitié des liaisons hydrogène n'est pas normale.

$$I_H = \frac{200}{n+2} \times 0,9$$

Énoncé de la loi de G. Champetier et R. Aelion. — Le point de fusion des polyamides est une fonction linéaire de l'indice d'interaction hydrogène.

Remarque. — L'indice de liaison hydrogène i_H est égal à $\frac{200}{n+2}$ que n soit pair ou impair, c'est-à-dire que l'indice de liaison est égal à l'indice d'interaction dans le cas où n est pair.

Discussion. — Les points de fusion des polyamides que nous avons préparés sont rassemblés dans le tableau Ib et représentés en fonction de l'indice d'interaction hydrogène sur la figure 3.

TABLEAU Ib
*Point de fusion
et Indice d'interaction hydrogène des polyamides.*

Nombre d'atomes de carbone du motif	Nom des polyamides	F ° C	I _{II}
6	Polycapramide	217	25,7
7	Polyheptanamide	232-233	25
8	Polyoctanamide	198-199	20
9	Polynonanamide	209	20
10	Polydécanamide	192	16,3
11	Polyundécanamide	192	16,6
12	Polydodécanamide	179	13,8
13	Polytridécanamide	182-183	14,2
17	Polyheptadécanamide	149 ⁽¹⁾	11,1
22	Polydocosanamide	145	7,8

(¹) Déterminé par Coffman (11).

La détermination des points de fusion a été faite par la méthode de la disparition de la biréfringence optique du polymère en cours de fusion (⁹).

La figure 3 montre que la loi énoncée par G. Champetier et R. Aelion s'applique très bien au cas des polyamides obtenus par polycondensation des ω -amino-acides à nombre impair et pair d'atome de carbone.

Le point de fusion du polyamide d'indice d'interaction hydrogène nul est de 135° et correspond parfaitement à celui du polyéthylène basse pression non ramifié.

Les polyamides préparés par la polycondensation des sels d'un diacide et des différentes diamines vérifient aussi très bien cette loi.

(¹¹) D. D. COFFMAN, *J. Polym. Sc.*, 1948, 4, 187.

On remarque que le polycapramide et le polyoctanamide ont des points de fusion très différents des polyheptanamide et nonanamide.

Cependant l'écart de ceux des polydécaneamide, undécaneamide, dodécaneamide et tridécaneamide est beaucoup plus petit.

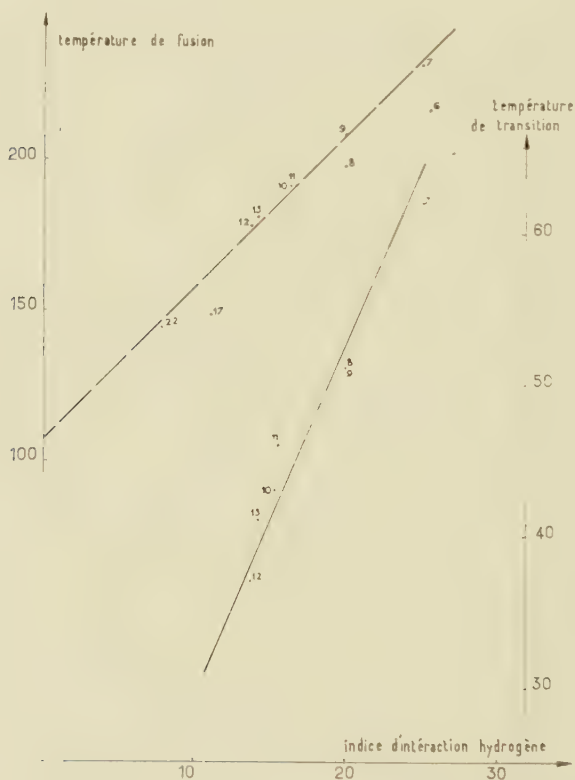


Fig. 3. — Température de fusion et de transition en fonction de l'indice d'interaction hydrogène.

Les dimensions de la maille cristalline du polyundécaneamide déterminées au moyen de la diffraction des rayons X montrent que les chaînes polyamidiques ne sont pas en état de complète extension. Les liaisons hydrogène anormales pourront donc s'établir d'autant plus facilement que la longueur de la chaîne hydrocarbonée sera plus grande. Ce fait pourrait expliquer le point de fusion relativement élevé des polydécaneamide et dodécaneamide.

D'autre part, les polyamides de même indice d'interaction hydro-

gène, préparés à partir de diacides et de diamines, ont des points de fusion très différents.

Les résultats présentés dans le tableau 1c montrent que les points de fusion de trois polyamides d'indice d'interaction hydrogène de 28,4 peuvent être différents de 35°.

Le cas du 5/7 à nombre impair de CH_2 entre les groupes amides est à mettre à part.

Pour étudier les relations qui existent entre les propriétés physiques des polyamides à leur indice d'interaction hydrogène, nous avons préparé des polyamides par polycondensation d' ω -amino-acides.

TABLEAU 1c

*Points de fusion de polyamides
d'indice de liaison hydrogène de 28,4.*

Nombre de groupes CH_2 entre les groupes $\text{CO} - \text{NH}$	I_H	T_f
6/6	28,4	268°
4/8	28,4	234°
8/4	28,4	230°
5/7	28,4	183°

Propriétés des copolyamides. — G. Champetier et ses collaborateurs ⁽¹⁾ ⁽⁹⁾ ⁽¹²⁾ ont préparé de nombreux copolyamides en chauffant sous atmosphère d'azote à 210° des mélanges de diverses proportions d'acide amino-11 undécanoïque et d'acide amino-11 undécanoïque N-substitué.

Les points de fusion de quelques copolyamides sont rassemblés dans le tableau 1d.

Il est important de faire quatre remarques :

1° La vitesse de polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et des amino-acides N-substitués étant très différente, surtout dans le cas du N-phényl, le copolyamide peut comporter de longues séquences de motifs amino-undécanoïques non substitués formées préférentiellement au début de la réaction.

Or l'influence sur les propriétés physiques du mode de répartition des substituants le long de la chaîne macromoléculaire est mal connue.

⁽¹²⁾ G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 853.

TABLEAU Id

Points de fusion de copolyamides N-substitués.

Amino-acide	T _f			
Amino-11 undécanoïque F = 192°	75 p. 100	50 p. 100	25 p. 100	0 p. 100
Amino-11 undécanoïque N substitué.	25 " "	50 " "	75 " "	100 " "
N-méthyl amino-11 undécanoïque	165°	135°	82°	80°
N-éthyl amino-11 undécanoïque	161°	123°	74°	— 20° à — 30°
N-phényl amino-11 undécanoïque	165°	133°	61°	— 20° à — 30°
(N-pipérazino)-11 undécanoïque	171°	137°	122°	142°

2° Les deux motifs des copolyamides ayant une longueur égale dans le cas de l'acide amino-11 undécanoïque et des dérivés N-alcoylés et N-phénylés, le point de fusion diminue régulièrement lorsque la substitution augmente.

Par contre, la courbe des points de fusion en fonction du taux de copolycondensation des acides amino-11 undécanoïque et (N-pipérazino)-11 undécanoïque présente un minimum, car les deux motifs du polymère ont des longueurs différentes (9).

3° Les polyundécanamides-N-substitués n'ayant pas de liaison hydrogène, l'indice d'interaction hydrogène des copolyamides est inversement proportionnel au taux de substitution de ces copolymères. La loi de G. Champetier et R. Aelion est vérifiée de manière satisfaisante jusqu'aux taux de substitution de 50 p. 100 à 75 p. 100.

Pour les taux de substitution plus élevés, la loi de G. Champetier et R. Aelion n'est plus vérifiée.

4° La température de fusion extrapolée des polyamides non substitués correspond à celle du polyéthylène pour un indice d'interaction hydrogène nul. Dans le cas des polyamides N-substitués elle correspond à la température de fusion des homopolyamides qui est de 80° pour le poly N-méthyl undécanamide et de — 20° à — 30° pour le poly N-éthyl undécanamide.

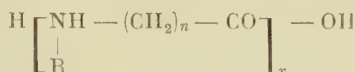
Ces remarques montrent que les copolyamides ont des propriétés très différentes des polyamides et que, en particulier, ne vérifiant pas la loi de G. Champetier et R. Aelion relative au point de fusion, ils ne sont pas un matériau de choix pour notre étude des relations entre la température de transition et l'indice d'interaction hydrogène.

Conclusion. — La loi de G. Champetier et R. Aelion est très bien vérifiée dans le cas des polyamides engendrés par polycondensation des ω -amino-acides à nombre pair et impair de groupe CH_2 .

Dans le cas des copolyamides préparés à partir de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque, elle s'applique aussi dans le domaine des faibles taux de substitution.

Nous avons cherché si une relation simple unit l'indice d'interaction hydrogène à la température de transition de ces polyamides.

A cette fin, nous avons préparé des polyamides de formule générale :



Dans une première série $\text{R} = \text{H}$, $n = 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12$ et 21.

Dans une seconde série $n = 10$, $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ et $\text{NH} \begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \end{array}$

Enfin, nous avons aussi préparé le polyméthyl-10 décanamide.

CHAPITRE II

Préparation des monomères.

Introduction. — Les polyamides de formule $\text{H}[\text{NH} - (\text{CH}_2)_n\text{CO}]_x - \text{OH}$ peuvent être préparés par polycondensation d' ω -amino-acides. C'est la méthode que nous avons employée.

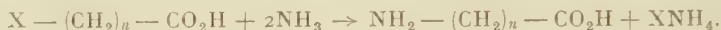
Cependant, la polycondensation des ω -amino-esters, des lactames, des amino-nitriles et des N-formyl amino-acides conduit à des polyamides de même motif ayant les mêmes propriétés physiques pour les mêmes degrés de polymérisation (¹¹).

La Société Organico nous ayant offert les acides amino-9 nonanoïque, 10 décanoïque, 11 undécanoïque et 12 dodécanoïque, nous avons seulement préparé les acides amino-7 heptanoïque, 8 octanoïque, 13 tridécanoïque et l'acide amino-22 béhénique.

Les amino-acides N-alcoylés que nous avons préparés sont les acides N-méthyl, N-éthyl amino-11 undécanoïque et l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque.

I. — Méthodes de préparation des ω -amino-acides.

1° Méthodes de préparation. — A. Méthodes ne modifiant pas la condensation de la chaîne carbonée. — a) À PARTIR DES ACIDES ω -HALOGÉNÉS. — L'ammoniac réagit sur les acides ω -halogénés avec formation d' ω -amino acide suivant la réaction :



Les acides amino-11 undécanoïque, amino-10 undécanoïque et l'acide amino-22 béhénique sont préparés par cette méthode.

b) RÉDUCTION D'ACIDES ω -AZOTÉS. — La réduction des acides ω nitrés, nitrosés, isonitrosés, iminés, nitriles et amides, est une voie de synthèse des ω -amino-acides.

Jegorow ⁽¹³⁾ a préparé l'acide amino-9 nonanoïque à partir de l'acide ω -nitropélagonique.

c) HYDROLYSE DES LACTAMES. — Les lactames sont obtenues par transposition de Beckmann des oximes de cétones cycliques et non cycliques.

Leur hydrolyse peut conduire à des ω -amino-acides.

L'acide amino-6 caproïque est préparé par cette méthode. L'acide amino-8 octanoïque aussi ⁽¹⁴⁾.

Par polycondensation à 250° sous atmosphère d'azote, la caprolactame se polycondense en un polyamide qui a reçu le nom de Perlon.

La cyclo-octanone isoxime polymérisée donne le polyoctanamide ⁽¹¹⁾.

B. Méthodes de préparation des ω -amino-acides augmentant la condensation de la chaîne carbonée. — On utilise la méthode de Gabriel et des méthodes analogues.

L'azote d'une amine ω -halogénée est bloqué sous forme de phthalimide puis l'halogène est substitué par la fonction CO_2H , CH_2CO_2H par réaction avec le cyanure de potassium, le malonate d'éthyle sodé ou un alcoyl malonate d'éthyle sodé. Enfin, par hydrolyse on libère l'acide-amino. Nous avons préparé par cette méthode l'acide amino-7 heptanoïque et l'acide amino-13 tridécanoïque.

C. Méthode diminuant la condensation de la chaîne carbonée. — C'est la méthode qui utilise la réaction de dégradation des amides ou seconde réaction d'Hofmann. Nous avons employé cette méthode pour obtenir l'acide amino-8 octanoïque.

⁽¹³⁾ A. JEGOROW, *J. f. Praktische Chem.*, 1932, **86**, 530.

⁽¹⁴⁾ I. RUZICKA, *Helv. Chim. Acta*, 1933, **16**, 1323.

2° Méthode d'isolement. — Les ω -amino-acides à faible condensation de la chaîne carbonée, plus précisément les termes allant du glycolle à l'acide amino-9 nonanoïque, sont très solubles dans l'eau. Leur préparation à partir de leurs chlorhydrates ou bromhydrates est difficile, car les halogénures alcalins sont aussi très solubles dans l'eau. Il existe cependant plusieurs méthodes pour les séparer des halogénures alcalins. Des deux plus connues, la première consiste à faire un complexe avec le cuivre. Dans la deuxième méthode, on libère l'amino-acide de la solution aqueuse de son chlorhydrate, par l'oxyde d'argent ou l'oxyde de plomb. L'excès d'oxyde non transformé en halogénure reste en suspension, il est précipité en faisant barboter dans la solution de l'hydrogène sulfuré. La solution est filtrée, évaporée sous vide. L'amino-acide recueilli est recristallisé.

Le carbonate de baryum libère les amino-acides de leurs sulfates. Les eaux mères sont évaporées à sec et par recristallisation du résidu, on obtient l'amino-acide pur.

II. — Technique de préparation des ω -amino-acides.

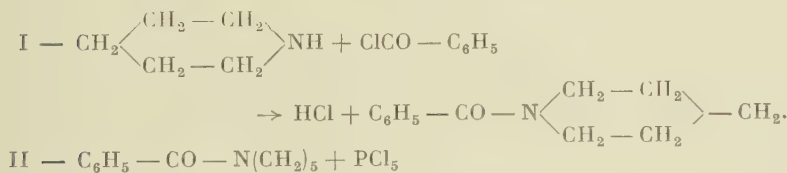
Acide amino-7 heptanoïque. — L'acide amino-7 heptanoïque ou acide amino-7 α -nanthylque a été préparé par A. Manasse ⁽¹⁵⁾, à partir de l' ϵ -phénoxy-amyl-amine.

O. Wallach ⁽¹⁶⁾ l'a obtenu à partir de la subérone et Takamoto ⁽¹⁷⁾ en faisant une synthèse malonique sur l'iodure de benzyl-amyl-amine.

Rigby ⁽¹⁸⁾ l'a synthétisé par hydrogénation partielle du pimélonitrile.

Nous avons employé la méthode de J. v. Braun ⁽¹⁹⁾ qui est la plus simple. Les réactions sont classiques et la matière première, la benzoyl-pipéridine, est très facile à préparer.

La suite des réactions est résumée dans le schéma ci-dessous :



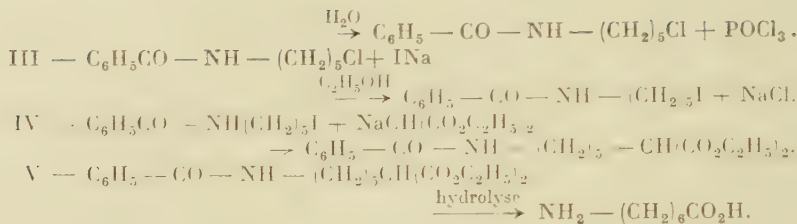
⁽¹⁵⁾ A. MANASSE, *Ber. Chem. Gesells.*, 1902, **35**, 1365.

⁽¹⁶⁾ O. WALLACH, *Ann. der. Chem.*, **312**, 206.

⁽¹⁷⁾ R. TAKAMOTO, *J. Pharm. Soc. Japan.*, **48**, 9, 5, 108.

⁽¹⁸⁾ G. W. RIGBY, *U. S. Pat.*, 2 208 598, 23 juillet 1940.

⁽¹⁹⁾ J. v. BRAUN, *Ber. Chem. Gesells.*, **40**, 1840.



Réaction I. — Cette réaction est très bien décrite ⁽²⁾. Son rendement est de 90 p. 100.

Réaction II. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant relié à un absorbeur à potasse, une molécule de benzoyl-pipéridine (190 g) est mélangée à une molécule de pentachlorure de phosphore pulvérulent (208,5 g).

Le mélange est chauffé sous très léger reflux pendant 1 heure.

Le pentachlorure de phosphore se dissout et réagit sur la benzoyl pipéridine. Ensuite le mélange est versé lentement sur de la glace. La réaction est très vive et dégage une très grande quantité d'acide chlorhydrique. Après fusion de la glace, le produit se présente sous forme d'une couche d'huile qui cristallise facilement. Il est séparé dans une ampoule à décanter et neutralisé par lavage avec une solution de soude 5 N.

L'ε-chloro benzoyl-amyl-amine obtenu est dissous dans l'éther et précipité par addition d'éther de pétrole sous forme d'une huile qui cristallise facilement.

L'ε-chloro benzoyl-amyl-amine est distillée sous bon vide pour éviter sa décomposition. E = 160°/0,5 mm. F = 66°.

On recueille 158 g de produit pur, soit un rendement de 70 p. 100 par rapport à la benzoyl pipéridine.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 63,85 ; H, 7,09. — Tr. : C, 63,63, H, 7,12.

Réaction III. — C'est une réaction lente et d'équilibre. Nous n'avons jamais obtenu un rendement de substitution supérieur à 80 p. 100.

La solubilité de NaCl étant 1,401 g dans 100 g de CH₃OH et 0,0649 g dans 100 g de C₂H₅OH, celle de INa étant 78 g dans 100 g de CH₃OH et 44,25 g dans 100 g de C₂H₅OH, nous avons utilisé l'alcool éthylique absolu comme solvant.

D'autre part, la solubilité de l'iode de potassium étant plus faible que celle de l'iode de sodium dans l'alcool, nous avons choisi le mode opératoire suivant :

(2) VOGEL, 3^e édition, 492. Longmans, édit.

15 g d' ϵ -chloro benzoyl-amyl-amine sont chauffés à douce ébullition pendant 24 heures avec 35 g d'iodure de sodium dissous dans 300 cm³ d'alcool éthylique absolu. Puis, 250 cm³ d'alcool sont distillés et l' ϵ -iodo benzoyl-amyl-amine est précipité en ajoutant 250 cm³ d'eau. L'huile colorée en brun qui se décante, cristallise facilement.

L' ϵ -iodo benzoyl-amyl-amine est séché, dissous dans le minimum d'éther à chaud. Des prismes jaunes cristallisent à froid. Ils sont filtrés et séchés. On obtient 12,5 g d' ϵ -iodo benzoyl-amyl-amine : soit un rendement de 50 p. 100 par rapport à l' ϵ -chloro benzoyl-amyl-amine. $F = 55^\circ$ (Tube). Braun $F = 54^\circ-56^\circ$. On obtient un deuxième jet de produit de (5,5 g) moins pur par précipitation avec de l'éther de pétrole. Ces produits rassemblés sont utilisés pour la malonisation.

Réaction IV. — Dans un ballon muni d'un agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à introduction, 3,10 g de sodium sont dissous dans 100 cm³ d'alcool éthylique absolu. Pendant toute la durée de la réaction, l'appareil est maintenu à l'abri de l'humidité à l'aide d'une garde à chlorure de calcium. Après dissolution du sodium et refroidissement de la solution d'éthyle de sodium formé, 20,7 cm³ de malonate d'éthyle sont ajoutés lentement. Enfin, 43 g d' ϵ -iodo benzoyl-amyl-amine dissous dans 100 cm³ d'éthanol absolu sont introduits goutte à goutte tandis que le mélange est chauffé à l'ébullition.

Après 3 heures, l'alcool est entraîné à la vapeur, l'huile rouge très foncée qui se sépare sera soumise à l'hydrolyse. Elle pèse environ 48 g.

Réaction V. — L'hydrolyse a été faite dans un vase à réaction en verre épais. Les 48 g d'huile de benzoyl-ester sont chauffés à $160^\circ-170^\circ$ avec 200 g d'acide chlorhydrique ($d = 1,19$). Lorsque toute l'huile est dissoute, c'est-à-dire après 3 ou 4 heures, le mélange est refroidi. L'acide benzoïque cristallise. Il est séparé par filtration. Le filtrat est évaporé à sec sous vide. Le chlorhydrate de l'acide amino-7 heptanoïque ainsi recueilli est recristallisé dans l'alcool. On en recueille 14 g, soit un rendement de 72 p. 100 par rapport à l' ϵ -iodo benzoyl-amyl-amine.

Les 14 g de chlorhydrate de l'acide amino-7 heptanoïque sont dissous dans 100 cm³ d'eau et sont chauffés à l'ébullition pendant 1 heure avec de l'oxyde d'argent préparé à partir de 15 g de nitrate d'argent.

Le chlorure d'argent précipité est séparé par filtration. On fait barboter un courant d'hydrogène sulfuré dans le filtrat jusqu'à fin de précipitation des sulfures. La solution est traitée au noir animal, filtrée, concentrée à sec sous vide. Le résidu est dissous dans le minimum d'eau et précipité par une solution à 50 p. 100 d'alcool et d'éther.

On obtient 10 g d'acide-amino. $F = 187^\circ-188^\circ$ (bloc Maquenne) soit un rendement de 90 p. 100 par rapport au chlorhydrate de l'acide

amino-7 heptanoïque. Le rendement global en acide amino-7 heptanoïque à partir de la benzoyl-pipéridine est de 30 à 31 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,90; H, 10,41; N, 9,65. — *Tr.* : C, 57,72; H, 10,52; N, 9,76.

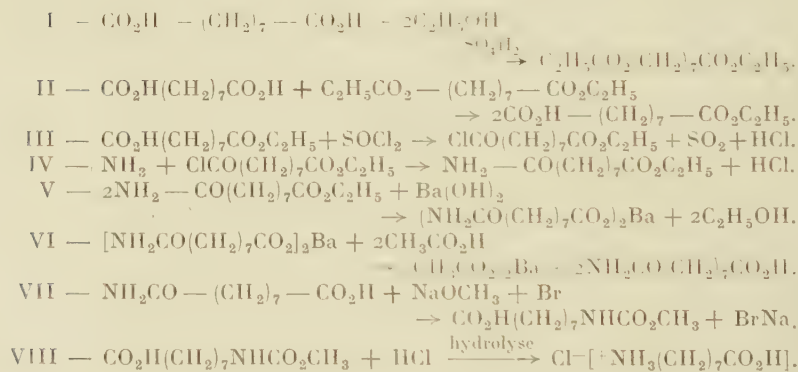
Préparation de l'acide amino-8 octanoïque. — L'acide amino 8 octanoïque ou acide amino-8 caprylique est connu depuis longtemps mais les matières premières utiles aux synthèses signalées sont toutes inaccessibles sauf la cyclo octanone qui a été préparée par L. Ruzicka ⁽¹⁴⁾. Nous avons préféré prendre une voie nouvelle.

La réaction de dégradation d'Hofmann a permis à B. Flaschen-trager ⁽²¹⁾ de préparer l'acide amino-9 nonanoïque à partir de l'acide sébacique et à Coffman et ses collaborateurs ⁽²¹⁾ d'obtenir l'acide amino-17 heptadécanoïque.

W. Treibs ⁽²²⁾ a préparé ainsi l'acide amino-butyrique et l'acide amino-valérique.

Nous avons appliqué cette méthode pour préparer l'acide amino-8 octanoïque à partir de l'acide azélaïque.

La chaîne des réactions est résumée dans le schéma ci-dessous :



Préparation de l'azélate acide d'éthyle. — L'acide azélaïque technique est distillé sous 0,2 mm à 180°-185° C et ensuite recristallisé dans 5 volumes d'eau. Le produit purifié fond à 104°-105° C. L'azélate acide d'éthyle a été préparé par la méthode de E. Fourneau et S. Sabetay ⁽²³⁾.

Un mélange équimoléculaire de diacide et de diester préparé par la

⁽²¹⁾ B. FLASCHENTRAGER, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1926, **159**, 297.

⁽²²⁾ W. TREIBS, *Ber. Chem. Gesells.*, 1956, 119.

⁽²³⁾ E. FOURNEAU et S. SABETAY, *Bull. Soc. Chim.*, **45**, 840.

méthode classique est chauffé vers 280°C pendant 5 heures puis distillé sous vide. Une colonne à distiller efficace (remplissage à anneaux de verre et de reflux) est nécessaire pour isoler l'azélate acide d'éthyle avec un bon rendement. En effet, l'azélate d'éthyle distille à 107° sous 0,4 mm, puis l'azélate acide d'éthyle passe à 150° sous 0,4 mm. Enfin on peut distiller l'acide azélaïque.

Préparation de l'azélamate d'éthyle. — 33,3 g d'azélate acide d'éthyle et 52 cm³ de chlorure de thionyle sont chauffés au bain-marie et sous reflux pendant 30 minutes. Le chlorure de thionyle en excès est distillé sous vide réduit. Puis le chlorure d'acide préparé précédemment est versé avec précaution dans 145 cm³ d'une solution d'ammoniaque 10 N refroidie à moins de 0°C et fortement agitée. L'azélamate d'éthyle précipité est dissous dans 750 cm³ d'éther. La solution étherée est lavée avec de l'eau jusqu'à neutralité et séchée sur sulfate de sodium.

L'éther est évaporé, le produit est redissous dans 200 cm³ d'éther et précipité par un excès d'éther de pétrole. Après évaporation et séchage, on recueille 22 g d'azélamate d'éthyle soit un rendement de 70 p. 100 par rapport à l'azélate acide d'éthyle.

Préparation de l'acide azélamique. — 10,2 g d'azélamate d'éthyle sont dissous dans une solution de 7,9 g de baryte hydratée dans 250 cm³ de méthanol absolu. Après 24 heures à la température ordinaire, le mélange est chauffé 5 minutes au bain-marie pour achever la précipitation. 11 g de sel de baryum sont séparés par filtration.

Puis ces 11 g de sel sont dissous dans 460 cm³ d'acide acétique 0,1 N. La solution est refroidie à 0°C pendant 24 heures. La cristallisation de l'acide azélamique ainsi préparé est très lente.

5,7 d'acide sont recueillis. Ils sont recristallisés dans 125 cm³ d'eau, soit un rendement de 70 p. 100 par rapport à l'azélamate d'éthyle. $F = 113^{\circ}\text{C}$ (bloc Maquenne).

On recueille encore un peu d'acide azélamique dans la solution filtrée après 2 jours de repos à 0°C :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 57,75 ; H, 9,09. — Tr. : C, 57,63 ; H, 9,08.

Etaix ⁽²⁴⁾ a signalé la préparation de l'acide azélamique par une autre méthode. Le point de fusion du produit qu'il a obtenu est de 93° - 95°C . Mais il a été montré plus tard que la méthode qu'il a employée donne un mélange de produits. Nous pensons donc que le point de fusion de l'acide azélamique est : $F = 113^{\circ}\text{C}$.

(24) L. ETAIX, *Ann. Chim.*, 1896, 9, 356.

Préparation de l'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque. — Dans un ballon muni d'un agitateur et refroidi à -10°C , $0,89\text{ cm}^3$ de brome, purifié par lavage avec de l'acide sulfurique, est ajouté très lentement en 1 heure à une solution de 31 g d'acide azélamique dans 650 cm^3 méthanol absolu.

L'acide azélamique avait été séché pendant 24 heures dans une étuve chauffée à 75°C et maintenue sous vide.

Pendant toute la durée de la réaction, des gardes à chlorure de calcium maintiennent l'appareil à l'abri de l'humidité. Puis une solution de 11,9 g de sodium dans 350 cm^3 de méthanol est coulée en 1 heure dans le mélange réactionnel. La solution est décolorée lorsque toute la solution de méthanolate de sodium est ajoutée. L'agitation est maintenue pendant 12 heures et le mélange réactionnel est maintenu pendant ce temps à la température ordinaire. Le solvant est évaporé sous vide en chauffant au bain-marie. Le résidu est dissous dans un litre d'eau, neutralisé avec de l'acide chlorhydrique N jusqu'au virage au jaune du bleu de bromophénol.

L'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque précipite. Il est filtré et recristallisé dans 750 cm^3 d'eau.

On recueille 29,5 g d'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque soit un rendement de 80 p. 100 par rapport à l'acide azélamique. $F = 62^{\circ}\text{C}$ (bloc Maquenne).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 55,3 ; H, 8,75. — Tr. : C, 55,33 ; H, 8,79.

Préparation de l'acide amino-8 octanoïque. — Dans un flacon à réaction en verre épais, 10 g d'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque sont chauffés au bain-marie avec 100 cm^3 d'acide chlorhydrique concentré pendant 6 heures. Puis, après refroidissement, le solvant est distillé sous vide.

Le chlorhydrate est dissous dans 100 cm^3 d'eau et l'eau est à nouveau évaporée.

Le traitement du chlorhydrate de l'acide amino-8 octanoïque est identique à celui de l'acide amino-7 heptanoïque.

L'acide amino-8 octanoïque est recristallisé. 7 g d'acide amino-8 octanoïque sont dissous dans 14 cm^3 d'eau et précipités en ajoutant un mélange de 42 cm^3 d'alcool éthylique et de 70 cm^3 d'éther. On recueille 6 g de produit, soit un rendement de 82 p. 100 par rapport à l'acide carbo méthoxy amino-8 octanoïque. $F = 194^{\circ}$ (bloc Maquenne).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,37 ; H, 10,69 ; N, 8,80. — Tr. : C, 60,01 ; H, 10,88 ; N, 8,72.

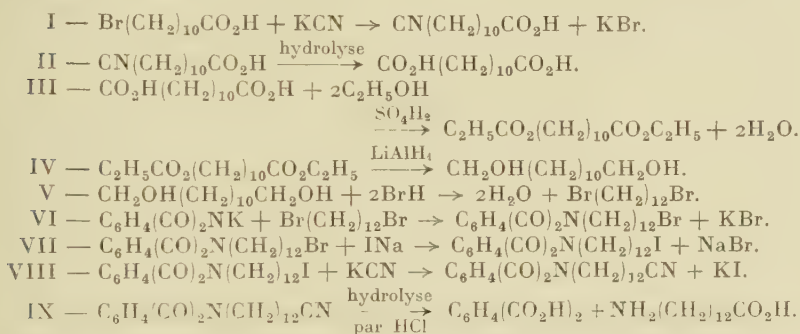
Une autre méthode pour isoler l'acide amino-8 octanoïque consiste à neutraliser le chlorhydrate de l'acide amino-8 octanoïque avec de l'ammoniaque et à précipiter l'acide amino-8 octanoïque par un mélange d'alcool éthylique et d'éther.

Le rendement de la préparation est de 32 p. 100 en acide amino-8 octanoïque par rapport à l'azélate acide d'éthyle.

Préparation de l'acide amino-13 tridécanoïque. — L'acide amino-13 tridécanoïque fut préparé par Baruch ⁽²⁵⁾ à partir d'une cétone de l'acide béhénique.

Muller et Krauss ⁽²⁶⁾ en font la synthèse à partir du sébacate d'éthyle. Les points de fusion des deux amino-acides ainsi préparés étaient différents. Il fut montré par la suite que le produit de Baruch contenait des impuretés.

Nous avons préparé le dibromo-1-12 dodécane par une voie nouvelle, puis nous avons employé la synthèse de Muller et Krauss jusqu'à l'obtention de l'acide amino. La chaîne des réactions est résumée dans le schéma ci-dessous :



Préparation de l'acide dodécanedioïque. — Nordlinger ⁽²⁷⁾ et Rahakanta Bhattacharya ⁽²⁸⁾ ont préparé l'acide dodécanedioïque à partir du bromo-11 undécanoate d'éthyle ou de méthyle.

Walker et Lumsden ⁽²⁹⁾ le préparent à partir de l'acide bromo-11 undécanoïque avec un rendement de 40 p. 100.

La préparation de l'acide dodécanedioïque suivant la technique que nous décrivons a donné un rendement de 82 p. 100.

Dans un ballon muni d'un réfrigérant et d'un bon agitateur, un mélange de 175 g d'acide bromo-11 undécanoïque (recristallisé dans l'éther de pétrole. F=49°5), 26,25 g de soude, 60 g de cyanure de potassium et 3 litres d'éthanol absolu est chauffé sous léger reflux et soumis à une bonne agitation pendant 24 heures.

⁽²⁵⁾ V. BARUCH, *Ber. Chem. Gesells.*, 1870, 26.

⁽²⁶⁾ A. MULLER et P. KRAUSS, *Ber. Chem. Gesells.*, 1932, 65 B, 1354.

⁽²⁷⁾ H. NORDLINGER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1890, 23, 2357.

⁽²⁸⁾ RAHAKANTA BHATTACHARYA, *J. Chem. Soc.* (Londres), 1928, 2679.

⁽²⁹⁾ J. WALKER et LUMSDEN, *J. Chem. Soc.* (Londres), 79, 1191-1201.

Puis, après avoir ajouté 60 g de cyanure de potassium au mélange réactionnel, l'agitation et le chauffage sont continués pendant 24 heures.

Enfin, une solution de 150 g de soude dissoute dans 250 cm³ d'eau est versée dans le ballon pour hydrolyser le nitrile. Cette hydrolyse est lente et dure 48 heures sous douce ébullition et agitation.

L'alcool est entraîné à la vapeur et le sel de sodium est neutralisé par 410 cm³ d'acide chlorhydrique concentré ($d = 1,19$). Le diacide précipité est filtré sur buchner, lavé à l'eau et séché. On obtient 125 g de diacide soit un rendement de 82 p. 100 par rapport à l'acide bromo-11 undécanoïque. $F = 126^{\circ}5$, après recristallisation dans un mélange d'eau et d'alcool.

Le produit brut est estérifié sans être recristallisé.

Préparation du 1-12-dodécane glycol. — Le dodécane dioate d'éthyle est préparé par estérification de l'acide 1,12-dodécanedioïque.

Le rendement est de 89 p. 100 par rapport à l'acide dodécane dioïque. $E = 149^{\circ}$ sous 0,3 mm.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,12; H, 10,48. — Tr. : C, 67,32; H, 10,59.

Le diester est réduit en glycol au moyen de l'hydrure double de lithium et d'aluminium. Ce dernier étant hydrolysable à l'air, l'appareil est maintenu à l'abri de l'humidité au moyen de gardes à chlorure de calcium.

Dans un ballon tricol de 2 litres muni d'un très bon agitateur, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à introduction, 3,7 g d'hydrure double de lithium et d'aluminium sont dissous dans 300 cm³ d'éther en chauffant le mélange au bain-marie. Il reste toujours un insoluble qui est de l'hydrure double hydrolysé. Puis, 33,2 g de dodécanedioate d'éthyle dissous dans 200 cm³ d'éther sont ajoutés goutte à goutte dans la solution réductrice. Il se forme le composé $\text{LiAl}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{O})_2$ qui précipite sous forme d'une masse très dure et volumineuse qu'il faut réduire en morceaux à l'aide d'un bon agitateur.

La réaction est très exothermique. L'addition du dodécane dioate d'éthyle est effectuée lentement afin de ne pas avoir d'engorgement d'éther dans le réfrigérant.

Lorsque l'addition de l'ester est terminée, l'agitation est maintenue pendant 1 heure, puis l'hydrure double en excès est détruit en ajoutant très lentement de l'eau et 300 cm³ d'acide chlorhydrique 3 N par l'ampoule à introduction. Ensuite, 200 cm³ d'eau sont ajoutés assez rapidement et l'agitation est maintenue pendant 30 minutes.

Un solide blanc pulvérulent se rassemble à la surface supérieure de la couche aqueuse. C'est du glycol. Il est séparé par filtration. La couche étherée qui contient du glycol est séparée, lavée, séchée sur sulfate de sodium. L'éther est distillé. Le glycol est recristallisé dans 4 volu-

mes de benzène. On recueille 22,2 g de dodécane glycol soit un rendement de 94 p. 100 par rapport au dodécane dioate d'éthyle. $F = 79^{\circ}C$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,28 ; H, 12,87. — Tr. : C, 71,45 ; H, 12,85.

Le glycol peut aussi être purifié par distillation sous vide.

Préparation du dibromo-1-12 dodécane. — Le dibromo-1-12 dodécane a été préparé par P. Chuit⁽³⁰⁾ à partir du magnésien du dibromo-1-10 décano. Nous avons utilisé une autre méthode employée pour la préparation du dibromo-1-10 décano par Carothers et Hill⁽³¹⁾.

Dans 22,2 g de dodécaméthylène glycol fondu, on fait barboter un courant d'acide bromhydrique sec jusqu'à saturation. Le barbotage d'acide bromhydrique est maintenu pendant 4 heures tandis que l'on chauffe à 150° - 160° . Le dibromure formé est dissous dans 4 volumes de benzène, lavé à l'eau et séché sur sulfate de sodium. Le benzène est distillé sous 18 mm de mercure puis le dibromo 1-12 dodécane distille à 135° sous 0,2 mm. On recueille 30,6 g de produit soit un rendement de 85 p. 100. $F = 39^{\circ}$, Lespiau ($F = 38^{\circ}5$ - 39°).

Préparation du phtalimido-12 iodo-1 dodécane. — Nous appliquons la technique de Muller et Krauss.

Dans un ballon immergé dans l'huile jusqu'au col, 6,7 g de phtalimide de potassium sont chauffés à 155° - 165° pendant 4 heures sous reflux avec 47,4 g de 1-12-dibromododécane. Puis, dans le ballon refroidi le mélange réactionnel est dissous dans 80 cm³ de benzène et 40 cm³ d'eau. La couche organique est lavée à l'eau, et le benzène est distillé. Par distillation du résidu sous 0,2 mm, les trois quarts du dibromo-1-12 dodécane qui n'ont pas réagi sont récupérés. Le phtalimido-12 bromo-1 dodécane est dissous dans 5 volumes de ligroïne. La ligroïne est distillée sous vide et le produit recristallisé dans 5 volumes d'alcool. On obtient 9,7 g de produit. Soit un rendement de 68 p. 100 par rapport au phtalimide de potassium. $F = 64^{\circ}$ - 65° (bloc Maquenne). $F = 63^{\circ}5$ - 64° (Muller et Krauss).

La substitution du brome à l'iode est effectuée par de l'iodure de sodium en solution dans l'alcool éthylique.

5 g de phtalimido-12 bromo-1 dodécane et 10 g d'iodure de sodium sont chauffés au reflux pendant 12 heures.

L'alcool est entraîné à la vapeur. Le phtalimido-12 iodo-1 dodécane est dissous dans 50 cm³ d'éther et la solution étherée est lavée à l'eau. L'éther est distillé et le phtalimido-12 iodo-1 dodécane est recristallisé dans 5 volumes d'alcool.

(30) P. CHUIT, *Helv. Chim. Acta*, 1926, 9, 268.

(31) W. H. CAROTHERS et J. W. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 5279.

On recueille 5,3 g de produit soit un rendement de 95 p. 100 par rapport au phthalimido-12 bromo-1 dodécane. $F = 68^{\circ}$ (bloc Maquenne), $F = 68^{\circ}$ -68 $^{\circ}$ 5 (Muller et Krauss).

Préparation de l'acide amino-13 tridécanoïque. — 5 g de phthalimido-12 iodo-1 dodécane sont chauffés au reflux avec 60 cm³ d'alcool éthylique, 22 cm³ d'eau et 21,8 g de KCN pendant 3 heures. Puis l'alcool est entraîné à la vapeur et après refroidissement le mélange est neutralisé par de l'acide chlorhydrique 2 N.

Le nitrile se présente sous forme d'une huile qui cristallise facilement. Il est purifié par dissolution dans de la soude 2 N et reprécipité par de l'acide chlorhydrique 2 N.

On obtient 3,15 g de nitrile soit un rendement de 82 p. 100 par rapport au phthalimido-12 iodo-1 dodécane.

Le nitrile est alors hydrolysé. Il est chauffé à 170 $^{\circ}$ -180 $^{\circ}$ avec dix fois son poids d'acide chlorhydrique concentré en tube scellé pendant 6 heures.

Après la réaction, le contenu du tube est dissous dans de l'eau chaude. La solution filtrée est évaporée à sec sous vide. Le résidu contient un mélange de chlorhydrate de l'acide-amino, de chlorure d'ammonium et d'acide phthalique.

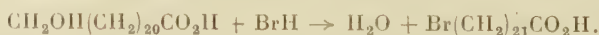
L'acide O-phthalique est séparé par dissolution dans l'acétone à froid. Le résidu est recristallisé dans de l'acide chlorhydrique 2 N et décoloré au noir végétal. Le chlorhydrate est purifié par redissolution dans l'alcool à chaud et précipitation à l'éther.

L'acide-amino est précipité par addition de soude N jusqu'à pH = 7-8 dans la solution du chlorhydrate de l'acide-amino-13 tridécanoïque dans l'eau. L'acide-amino est recristallisé dans 500 volumes d'eau. $F = 178^{\circ}$ (bloc Maquenne), $F = 177^{\circ}$ (Muller et Krauss).

Nous n'avons pas obtenu le rendement de 63,2 p. 100 en chlorhydrate d'acide amino-13 tridécanoïque à partir du phthalimido-12 iodo-1 dodécane indiqué par Muller. Le rendement en acide amino-13 tridécanoïque est de 35 à 36 p. 100 par rapport au 1-12-dibromododécane.

Préparation de l'acide amino-22 béhénique. — L'acide amino-22 béhénique a été préparé par B. Flaschentrager⁽³²⁾ à partir de la cire du Japon. Nous l'avons préparé avec J. Cohen à partir de l'acide phellonique⁽³³⁾.

L'acide phellonique ou acide hydroxy-22 béhénique a été transformé en acide bromo-22 béhénique suivant la réaction :



⁽³²⁾ B. FLASCHENTRAGER, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1930, **192**, 257.

⁽³³⁾ G. CHAMPETIER, G. DUPONT, J. COHEN et J. P. PIED, *C. R.*, **245**, 1542-1544.

Puis l'acido-amino a été obtenu par action de l'ammoniac sur l'acide bromo-22 béhénique :



Bromhydratation. — 15 g d'acide phellonique demi-brut fondant à 93° (bloc Maquenne) sont dissous dans 600 cm³ d'une solution acétique saturée d'acide bromhydrique.

Dans le mélange réactionnel, soumis à une bonne agitation, on fait barboter un courant d'acide bromhydrique sec pendant 10 heures. L'acide bromhydrique était préparé en faisant couler goutte à goutte 500 g de brome dans de la tétraline chauffée au bain-marie.

Le bromo-acide précipite. Il est séparé par filtration, lavé à l'eau et recristallisé dans l'éther de pétrole. On obtient 16,4 g d'acide bromo-béhénique soit un rendement de 94 p. 100 par rapport à l'acide phellonique.

La solution acétique d'acide bromhydrique peut être utilisée pour des essais ultérieurs.

Le bromo-acide est difficile à purifier. Celui-ci a été utilisé pour l'amination. $F = 77^\circ$ (bloc Maquenne). Il correspondait à l'analyse suivante :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 63; H, 10,26; Br, 19,09. — Tr. : C, 63,95; H, 10,56; Br, 17,85.

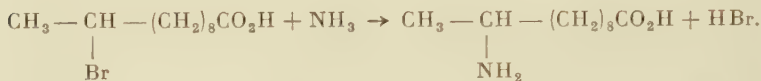
Amination. — L'amination est effectuée dans un flacon à réaction en verre épais : 2,5 g d'acide bromo-22 béhénique sont dissous dans un mélange de 50 cm³ d'alcool butylique, 50 cm³ d'alcool méthylique et 5 cm³ d'eau. Dans la solution refroidie à -40° on fait barboter un courant d'ammoniac jusqu'à ce qu'il s'en condense 2,5 g. Le flacon est hermétiquement bouché et chauffé pendant 24 heures à 80°-90°. L'acido-amino précipite à froid. Il est séparé par filtration, lavé à l'eau et recristallisé dans 10 volumes de diméthyl formamide.

On recueille 1,9 g d'acido-amino pur soit un rendement de 85 p. 100 par rapport à l'acide phellonique brut de départ. $F = 145^\circ$ (bloc Maquenne). $F = 167^\circ$ (Flaschentrager).

Le produit de Flaschentrager préparé à partir de la cire du Japon n'est certainement pas l'acido-amino-22 béhénique pur. Il nous semble d'ailleurs impossible qu'il ait un point de fusion aussi élevé étant donné que celui de l'acido-amino-13 tridécanoïque est de 178° :

Anal. : Calc. p. 100 : C, 74,36; H, 12,67; N, 3,94. — Tr. : C, 74,46; H, 12,37; N, 3,74.

Préparation de l'acide amino-10 undécanoïque. — L'ammoniac d'après Flaschentrager ⁽³⁴⁾ et R. Aelion ⁽³⁵⁾ réagit difficilement sur l'acide bromo-10 undécanoïque pour donner l'acide amino-10 undécanoïque :



Flaschentrager indique notamment que cette réaction, plus difficile à réaliser que celle de l'acide bromo-11 undécanoïque sur l'ammoniaque ne s'effectue qu'en chauffant à 70° dans un autoclave l'acide bromo-10 undécanoïque avec de l'ammoniac liquide.

Nous avons réussi cependant à préparer ce dernier amino acide en maintenant, pendant 6 jours sous une bonne agitation, une solution de l'acide bromo-10 undécanoïque dans de l'ammoniaque concentrée.

La préparation de l'acide bromo-10 undécanoïque à partir de l'acide undécylénique est très délicate. De nombreux auteurs l'ont étudié J. S. Smith ⁽³⁶⁾, Yoshiyoki Urushibara et Matsuji Takebayashi ⁽³⁷⁾ et R. Aelion ⁽³⁵⁾.

Pour obtenir l'acide bromo-10 undécanoïque, et non le 11 undécanoïque, il est nécessaire de prendre quatre précautions :

1° l'acide bromhydrique doit être très pur. L'acide bromhydrique était préparé en faisant tomber goutte à goutte du brome dans de la tétraline chauffée au bain-marie. L'acide est lavé dans deux barboteurs à tétraline et séché sur une colonne à bromure de calcium et sur une colonne à anhydride phosphorique. L'air de l'appareil doit être chassé par un courant d'azote ;

2° l'heptane que nous avons choisi comme solvant doit être distillé et séché ;

3° l'acide undécylénique distillé et recristallisé. $F = 24^\circ$;

4° 2 p. 100 de diphenyl amine étaient ajoutés à la solution de l'acide undécylénique dans l'heptane. L'acide bromo-10 undécanoïque brut ainsi préparé est purifié par recristallisation fractionnée. $F = 35^\circ$.

La technique de l'amination est la suivante :

10 g de l'acide bromo-10 undécanoïque sont dissous dans 50 g d'une solution ammoniacale à 30 p. 100. Le mélange est soumis à une bonne agitation pendant 6 jours. 200 cm³ d'acétone sont ajoutés à la solution pour précipiter l'acide amino-10 undécanoïque. L'acide-amino est filtré et recristallisé dans 80 cm³ d'eau. On recueille 6,5 g de produit soit un

⁽³⁴⁾ B. FLASCHENTRAGER et F. HALLE, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1926, **159**, 2861.

⁽³⁵⁾ R. AELION, *Thèse Paris*, 1948, p. 7.

⁽³⁶⁾ J. S. SMITH, *Chem. and Ind. (Londres)*, 1937, **56**, 833.

⁽³⁷⁾ YOSHIYOKI, URUSHIBARA et MATSUJI TAKEBAYASHI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1938, **11**, 33 et 1938, **13**, 574.

rendement de 85 p. 100 par rapport à l'acide bromo-10 undécanoïque. $F = 187^{\circ}$ (bloc Maquenne). $F = 185^{\circ}$ - 186° (Aelion).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,67 ; H, 11,51 ; N, 6,96. — *Tr.* : C, 65,59 ; H, 11,59 ; N, 6,59.

Dans un autoclave chauffé à 50° la réaction est beaucoup plus rapide et pratiquement terminée en 12 heures.

III. — Technique de préparation des ω -amino-acides-N-substitués.

Les amines primaires réagissent facilement sur l'acide bromo-11 undécanoïque pour donner les acides amino-11 undécanoïque-N-substitués correspondants. La réaction de la monométhylamine sur l'acide bromo-11 undécanoïque a été étudiée par B. Flaschentrager, F. Halle et T. Hosoda ⁽³⁸⁾, R. Aelion ⁽³⁹⁾.

Ces auteurs ont chauffé sous pression de 3 à 4 kg par centimètre carré une solution alcoolique de méthyl amine et d'acide bromo-11 undécanoïque.

Nous avons observé la facile substitution du brome de l'acide bromo-11 undécanoïque par de l'ammoniaque ou par une amine primaire. La réaction est d'ailleurs plus aisée avec les amines primaires aliphatiques qu'avec l'ammoniaque. Dans le cas de la monométhylamine et de la monoéthylamine, la réaction de substitution se fait à la température ordinaire en solution aqueuse. Pour éviter la formation d'amino-acide secondaire, on fait toujours réagir 3 ou 4 molécules d'amine pour 1 molécule de bromo-acide.

G. Champetier et M. Lavalou ont préparé de même les acides N-propyl, N-isopropyl, N-butyl et N-allyl, amino-11 undécanoïque ainsi que d'autres amino-acides N-substitués ⁽³⁹⁾.

a) N-méthylation de l'acide bromo-11 undécanoïque. — 10 g d'acide bromo 11 undécanoïque recristallisé dans l'éther de pétrole. $F = 49^{\circ}5$ sont dissous dans 25 cm³ d'une solution de monométhylamine à 33 p. 100. Le mélange est agité pendant 5 jours. L'amino-acide est précipité par addition de 200 cm³ d'acétone. Le produit de la réaction est refroidi à la glacière, filtré et lavé à l'acétone. L'amino-acide est recristallisé dans 60 cm³ d'eau. On recueille 6,5 g de produit soit un rendement de 80 p. 100 par rapport à l'acide bromo-11 undécanoïque. $F = 137^{\circ}$ (bloc Maquenne). $F = 134^{\circ}$ - 136° (Aelion).

⁽³⁸⁾ B. FLASCHENTRAGER, F. HALLE et T. HOSODA, *Z. f. Physiol. Chem.*, 1930, **192**,

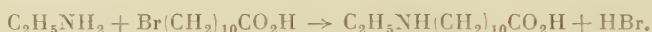
245

⁽³⁹⁾ G. CHAMPETIER, M. LAVALOU et J.-P. PIED, *Bull. Soc. Chim.*, 1958, 708.

Le rendement et la vitesse de la réaction sont augmentés en chauffant ce mélange réactionnel au bain-marie. La réaction est pratiquement terminée en 12 heures.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,92; H, 11,70; N, 6,50. — *Tr.* : C, 60,85; H, 11,71; N, 7,10.

b) **N-Éthylation de l'acide bromo-11 undécanoïque.** — La N-éthylation se réalise suivant le même mode opératoire que la N-méthylation.



$F = 118^\circ$. Le rendement de la réaction est de 80 p. 100 environ.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,2; H, 11,79; N, 6,11. — *Tr.* : C, 68,37; H, 11,77; N, 5,88.

c) **Préparation de l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque :**



Dans 500 cm³ d'eau sont dissous 90 g de pipérazine hydratée et 25 g d'acide bromo-11 undécanoïque. Le mélange est chauffé au bain-marie et agité pendant 24 heures. L'acide précipite à froid. Il est filtré et recristallisé dans 500 cm³ d'eau. On recueille 20 g de produit soit un rendement de 79 p. 100 par rapport à l'acide bromo-11 undécanoïque. $F = 178^\circ$ (bloc Maquenne).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 66,66; H, 11,11; N, 10,37. — *Tr.* : C, 66,55; H, 10,93; N, 10,20.

IV. — Propriétés des monomères.

1° **Points de fusion.** — Nous indiquons dans le tableau I les points de fusion des ω -amino-acides connus.

Le point de fusion de l'acide amino-22 béhénique est beaucoup plus faible que celui des autres amino-acides que nous avons préparés. Il se polycondense aussi beaucoup plus difficilement et les degrés de polymérisation de ses polymères sont plus petits pour une même durée de polycondensation.

Ce produit se rapproche beaucoup plus des paraffines. G. Champetier a remarqué que lorsque le nombre d'atomes de carbone entre les groupes amides est égal ou supérieur à 15, le point de fusion du polyamide est de 135° , c'est-à-dire voisin de celui du polyéthylène non ramifié.

TABLEAU I

Points de fusion des ω -amino-acides.

Acide amino-6 caproïque	200°-201°
Acide amino-7 cénanthylique	195°
Acide amino-8 caprylique	194°
Acide amino-9 pélargonique	188°
Acide amino-10 caprique	187°-188°
Acide amino-11 undécanoïque	187°
Acide amino-12 dodécanoïque	183°
Acide amino-13 tridécanoïque	177°
Acide amino-22 béhénique	145°

2° **Spectre d'absorption infra-rouge.** — Le spectre de l'acide amino-10 undécanoïque est légèrement différent de celui de l'acide amino-11 undécanoïque.

En effet, comme Despas ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾ l'a montré, la bande d'absorption du groupement NH_3^+ de sel d'amine ou de Zwitterion portée par un carbone primaire se situe à 4,7 μ tandis qu'elle est nettement déplacée vers 4,5 μ lorsque le groupement NH_3^+ est porté par un carbone secondaire. Les spectres des amino-acides N-substitués ont été très minutieusement dépouillés et interprétés par M. Lavalou ⁽⁴²⁾.

Les spectres des amino-acides de l'acide amino-7 heptanoïque et de l'acide amino-13 tridécanoïque sont identiques.

Celui de l'acide amino-22 béhénique est assez différent.

L'acide-amino à l'état solide ne se trouve pas sous forme ionisée, et au lieu d'observer dans son spectre des bandes $-\text{COO}^-$ et NH_3^+ , on observe des bandes $-\text{NH}_2$ et $-\text{CO}_2\text{H}$.

⁽⁴⁰⁾ J. DESPAS, *Thèse Paris*, 1955, p. 20.

⁽⁴¹⁾ J. DESPAS, J. KHALADJI et R. VERGOZ, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 20, 1105.

⁽⁴²⁾ M. LAVALOU, *Thèse Paris*, 1958, p. 36.

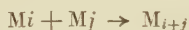
CHAPITRE III

Polycondensation.

1. **Théorie de la polycondensation.** — Les amino-acides dont le nombre de CH_2 est inférieur ou égal à 5, chauffés au-dessus de leur point de fusion se polycondensent avec élimination d'eau, suivant l'équation :



Les réactions de polycondensation se développent par une suite de réactions équilibrées soit entre deux molécules monomères, soit entre une molécule monomère et une chaîne déjà formée, soit encore entre deux chaînes suivant le schéma :



où i et j peuvent varier de l'unité à de très grande valeurs.

Les amino-acides que nous avons préparés étant bi-fonctionnels, leur polycondensation engendre des macromolécules linéaires.

Si N_0 est le nombre de groupes fonctionnels initiaux et N le nombre de groupes fonctionnels n'ayant pas réagi à l'instant t , on définit le degré d'avancement de la réaction par l'expression :

$$p = \frac{N_0 - N}{N_0}. \quad (a)_3$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre $\overline{\text{DPn}}$ est le rapport du nombre total de motifs monomères N_0 au nombre total N de macromolécules.

$$\overline{\text{DPn}} = \frac{N_0}{N} = \frac{1}{1-p}. \quad (b)$$

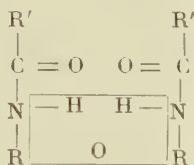
L'interprétation des résultats de la polyamidification des amino-acides N-substitués ioniques montre que cette réaction est du troisième ordre.

Dans le cas des ω -amino-acides ni l'hypothèse d'une réaction du deuxième ordre ni celle d'une réaction du troisième ordre ne permettent une interprétation directe.

Au cours de la polycondensation, d'autres réactions chimiques peuvent se produire.

Il peut y avoir désamination, décarboxylation et même des réactions

de pontages entre les chaînes des polyamides avec départ d'une molécule d'eau comme l'ont envisagé Korshak et Rafikov ⁽⁴³⁾.



2. **Technique de la polycondensation.** — Le monomère tamisé est placé dans un tube chauffé par un bain d'huile de vaseline ou mieux de silicone contenu dans une jaquette thermostatée par un reflux de benzoate d'éthyle pour obtenir des températures de $212^{\circ} \pm 1^{\circ}$, ou

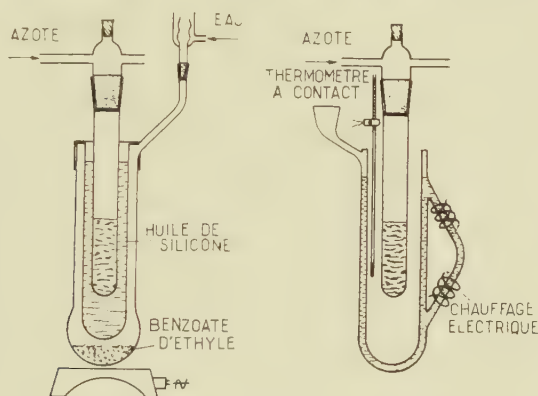


Fig. 4. — Jaquettes thermostatées de polycondensation.

maintenu à température constante par un thermomètre à contact relié à un relai qui coupe ou établit le courant d'alimentation d'une résistance électrique chauffante. Le tube à polycondenser est purgé de l'air atmosphérique par trois mises sous vide et balayages d'azote successifs (fig. 4).

Pendant toute la durée de la polycondensation, un courant d'azote est maintenu dans le tube.

3. **Cinétique de la polycondensation.** — 1° Principe et critique de la méthode thermogravimétrique. — La thermobalance de P. Chevenard à enregistrement graphique permet de mesurer à chaque instant la perte

(43) V. V. KORSHAK et RAFIKOV, *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, 1947, **56**, 597.

de poids du milieu réactionnel formé par l'acide-amino et de déduire le degré de polymérisation moyen en nombre des polyamides obtenus.

Si ΔM_t est la perte de poids mesurée à l'instant t ,

m le poids du monomère contenu dans le creuset.

M et M' les masses moléculaires de l'acide-amino et de l'eau, le degré d'avancement de la réaction s'exprime par l'équation :

$$p = \frac{M}{M'} \times \frac{\Delta M_t}{m} \quad (c)_3$$

On en déduit le degré de polymérisation par l'égalité (b)₃.

Cette méthode a été décrite et utilisée par de nombreux expérimentateurs ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴²⁾ ⁽⁴⁴⁾.

La méthode thermogravimétrique n'est intéressante pour étudier la cinétique de la polycondensation, qui si le polymère n'a encore qu'un faible degré de polymérisation.

En effet :

$$d(\overline{DPn}) = \left(\frac{1}{1-p} \right)^2 dp \quad (d)_3$$

$$d(DPn) = (DPn)^2 dp \quad (e)_3$$

$$dp = \frac{M}{M' \times m} \times d(\Delta m_t) \quad (f)_3$$

L'erreur absolue sur DPn croît proportionnellement au carré du degré de polymérisation. Il en résulte des erreurs considérables pour les poids moléculaires élevés. Cette méthode ne peut être utilisée valablement pour des DP supérieurs à 25.

D'autres erreurs peuvent aussi fausser nos résultats.

Les monomères sont chauffés à plus de 200° dans une atmosphère qui contient toujours un peu d'oxygène qui oxyde superficiellement le polymère.

Il est nécessaire dans le cas de certains acides-amino N-substitués de faire des corrections de sublimation. Néanmoins les résultats ne sont pas très comparables à ceux obtenus par d'autres méthodes ⁽⁴²⁾.

Nous avons étudié à la thermobalance la polycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque pour nous fixer les limites de temps et de température entre lesquelles la dégradation reste faible.

En polycondensant à 210°, l'oxydation est négligeable et la perte d'eau n'est pratiquement plus mesurable après 10 heures.

2° Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié la cinétique de la polyamidification de l'acide amino-11 undécanoïque, de l'acide N-méthyl et N-éthyl amino-11 undécanoïque, de l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque et de l'acide amino-22 béhénique.

(44) J. KALADJI, *Thèse Paris*, 1955, p. 63.

Ce dernier amino-acide se sublime trop facilement dans le four de la thermobalance et nous n'avons pas pu obtenir de résultats intéressants même en faisant des corrections de sublimation.

Pour les autres amino-acides, les résultats sont rassemblés dans le tableau IIIa.

Ces résultats nous indiquent que la polycondensation des amino-acides à fonction amine primaire est plus rapide que celle des amino-acides N-substitués. L'acide amino-11 undécanoïque N-éthylé se polyamidifie plus lentement que le N-méthylé.

Tous ces résultats ont été contrôlés par la méthode plus précise de la détermination du degré de polymérisation par dosage des groupements terminaux (⁴²).

La méthode thermogravimétrique nous a permis incidemment de montrer l'existence d'un hydrate de l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque (⁴⁰).

La détermination du degré de polymérisation au moyen de la thermobalance est moins précise que celle utilisant la méthode de dosage des groupements terminaux. Elle permet cependant d'évaluer grossièrement la cinétique de la polycondensation.

4. Dosage des groupements terminaux. — Les groupements terminaux des polyamides sont facilement dosables par les méthodes de l'analyse chimique.

Il est possible de doser les groupes NH_2 par potentiométrie, acidimétrie et conductimétrie.

La méthode conductimétrique de Waltz (⁴⁵) est la plus sensible et la plus rapide. La cellule conductimétrique plonge dans la solution du polymère dans un mélange de phénol et de 25 p. 100 d'alcool. Le phénol est distillé sur carbonate de potassium.

La résistance de la cellule est déterminée après chaque addition d'acide dans la solution et la courbe de la conductibilité de la solution est tracée en fonction de la quantité d'acide ajoutée.

La conductibilité d'une solution variant linéairement en fonction de la concentration des ions, la disparition des ions R.CO_2^- et l'apparition des ions H^+ se traduisent par une variation de la pente de la droite $1/R = f(\text{cm}^3 \text{ de HCl})$.

Le point équivalent est déterminé par l'abscisse du point d'intersection des deux droites et le degré de polymérisation aisément calculé par la formule :

$$\text{DPn} = \frac{1000 m}{v \times tM} \quad (g)_3$$

(⁴⁵) J. E. WALTZ, *Anal. Chem.*, 1947, 7, 448-450.

TABLEAU IIIa
Polycondensation à 213° ± 1°
 (Degré d'avancement de la polycondensation en fonction du temps).

Temps de polycondensation à 213° ± 1°	Degré d'avancement de la réaction « p » pour			
	$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$ CH_3	$\text{NH}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$ C_2H_5	$\text{NH} \begin{array}{c} \diagup \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \diagdown \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array} \text{N}-(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
10 minutes	0,50	0,14	0,08	0,25
20 minutes	0,70	0,45	0,20	0,56
30 minutes	0,80	0,625	0,28	0,68
1 heure	0,91	0,80	0,47	0,74
2 heures	0,96	0,90	0,74	0,81
3 heures	0,994		0,83	0,85
6 heures	1,00	0,97	0,89	0,88
9 heures	1,00			0,895
12 heures	1,00			0,906
15 heures	1,00	0,98		0,91
18 heures	1,00	1,00	1,03	

m étant le poids de polymère dissous, v le volume d'acide versé au point équivalent, t le titre de la solution et M la masse moléculaire du motif du polymère.

Les polyamides de la série des ω -amino-acides non substitués ont des solubilités différentes dans le mélange phénol-alcool. Le polyheptanamide est soluble dans 100 volumes du mélange à 90°. A température plus basse, il gonfle mais ne se dissout pas.

Les polyoctanamide, nonanamide, décanamide et undécanamide se dissolvent très facilement dans le mélange à 40°.

Les polydodécanamides et tridécanamides sont moins solubles dans le mélange phénol-alcool. Lorsque leur degré de polymérisation est voisin de 50, il faut pendant le dosage chauffer le mélange à 50°-60° pour éviter toute précipitation de polymère.

Les résultats des mesures des degrés de polymérisation montrent que la vitesse de polycondensation des amino-acides de cette série est pratiquement la même. Le $\overline{DP}_n$ est de 100 au bout de 3 heures de polycondensation à 210°. Il est de 150 après 24 heures. Cependant, le cas de l'acide amino-22 béhénique est très différent. Son $\overline{DP}_n$ est inférieur à 10 après 3 heures de polycondensation à 213°.

5. Solubilité des polyamides. — Tous les polyamides préparés ont les mêmes solvants. Seule la solubilité dans les solvants les plus usuels a permis d'établir le tableau IIIb (voir page 502).

Les polyamides N substitués sont solubles dans des solvants moins polaires que les phénols. Ils sont solubles dans l'eau et le dioxane à chaud. Le poly-N-éthyl amino-11 undécanamide est soluble dans l'éthanol à froid.

CHAPITRE IV

Étude dilatométrique.

Introduction. — La variation des grandeurs liées à l'enthalpie en fonction de la température permet de déterminer la température de transition des plastomères. Cette température en effet peut être mise en évidence par les variations de la chaleur spécifique, du volume spécifique. Les variations des propriétés viscoélastiques (module d'Young, module de torsion, amortissement mécanique), de la conductibilité thermique, des propriétés électriques et de l'indice de réfraction permettent aussi l'étude des phénomènes de transition.

Nous avons seulement recherché les variations du volume spécifique et du coefficient de dilatation en fonction de la température. Deux appareils nous ont permis de faire cette étude.

TABLEAU IIIb

Solvants des polyamides de formule $H[NH(CH_2)_nCO]_xOH$.

Nature du solvant	Nom	Pouvoir solvant
Dérivés halogénés.	Dichloréthane.	Non solvant.
	Chloroforme.	Non solvant.
	Trichloréthylène.	Non solvant.
	Tétrachlorure de carbone.	Non solvant.
	Bromotoluène.	Solvant à chaud.
Alcool.	Méthanol.	Non solvant.
	Éthanol.	Non solvant.
	Alcool benzylique.	Solvant à chaud.
Chlorhydrines du glycol.	Monochlorhydrine.	Solvant à chaud.
	Dichlorhydrine.	Solvant à chaud.
Amine aromatique	Aniline.	Faible solvant à chaud.
Amides.	Formamide.	Solvant à chaud.
	Acétamide.	Solvant à chaud.
Cétones.	Acétone.	Non solvant.
	Acétophénone.	Solvant à chaud.
Éthers.	Éther éthylique.	Non solvant.
	Dioxane.	Non solvant.
Acides.	Acide sulfurique.	Bon solvant.
	Acide formique.	Bon solvant.
	Acide acétique.	Solvant à chaud.
Acide halogéné.	Acide monochloracétique.	Bon solvant.
Esters.	Acétate d'éthyle.	Non solvant.
Phénols.	Phénol.	Bon solvant.
	Crésols ortho et para.	Bons solvants.
Acide phénol.	Acide salicylique.	Bon solvant.

1° Le dilatomètre de Bekkedahl (⁴⁶).

2° La balance de densité. Nous avons utilisé à cet effet une thermobalance de Chevenard modifiée qui enregistre la poussée hydrostatique exercée sur un bloc de polymère par l'huile de silicone dans laquelle il est immergé.

(⁴⁶) N. BEKKEDAHL, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 1934, **43**, 411.

1. **Étude de la dilatation par dilatométrie.** — *a)* Description des dilatomètres. — Les dilatomètres comportent un capillaire de pyrex de 50 à 60 cm de long et 5 à 8,2 mm² de section. Les capillaires sont calibrés par la méthode de la colonne de mercure et leur section est mesurée ainsi à 1 p. 10 près. Les capillaires sont gradués en millimètres. A l'une de leurs extrémités est soudé un rodage RN1, à l'autre un tube de pyrex de 1,5 à 2 cm de diamètre et de 10 cm de long environ.

Le polymère, séché en dessiccateur sous vide, en présence d'anhydride phosphorique, est introduit dans ce tube lavé au mélange sulfochromique.

Puis le polymère est tassé par un tube de pyrex à fond plat introduit dans le tube du dilatomètre.

Enfin les tubes sont soudés au chalumeau à 7 ou 8 cm du polymère (voir fig 5).

Ce doigt de gant permet de sceller les dilatomètres sans altérer le polymère et de réduire au minimum le volume mort qui sera rempli par du mercure.

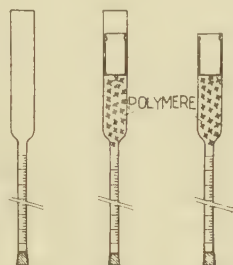


Fig. 5. — Phases de préparation des dilatomètres.

b) Remplissage des dilatomètres. — Le remplissage est effectué avec du mercure, fluide chimiquement inerte vis-à-vis du polymère. L'alcool éthylique peut être employé dans le cas des mesures à des températures inférieures à celle du point de fusion du mercure.

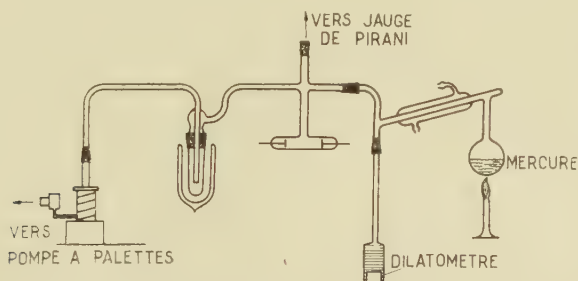


Fig. 6. — Appareil pour le remplissage des dilatomètres.

Le dilatomètre est fixé sur un appareil qui le dégaze pendant 2 jours sous une pression de 10^{-3} mm de mercure et qui permet ensuite de le remplir de mercure.

L'appareil de dégazage se compose d'une pompe à palettes, d'une

pompe à diffusion de vapeur de mercure et des appareils de mesure de vide (voyant à décharge et jauge de Pirani).

Pour remplir le dilatomètre, le mercure contenu dans un ballon est distillé et condensé dans un réfrigérant, puis il s'écoule directement dans le dilatomètre (fig. 6).

Le remplissage est correct, si le ménisque du dilatomètre ne se déplace pas de plus de 8 mm quand la pression dans l'appareil varie du vide le plus poussé à la pression ordinaire.

c) **Chauffage et refroidissement des dilatomètres.** — Les bulbes des dilatomètres sont plongés dans un bain d'huile de vaseline ou d'alcool contenu dans un b  cher de 10 litres bien calorifugé.

L'huile de vaseline est utilisée pour les mesures de $+10^{\circ}$ à 100° . L'alcool pour les mesures de -30° à $+20^{\circ}$.

Dans le bain sont immergés (voir fig. 7) ;

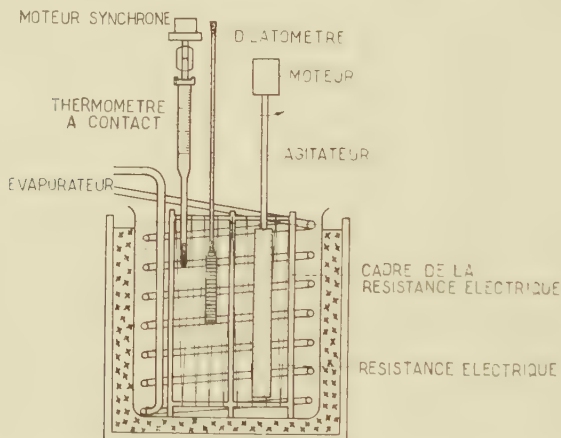


Fig. 7. — Appareil pour le chauffage ou le refroidissement des dilatomètres.

1^o Un serpentín de cuivre qui est l'évaporateur d'un groupe frigorifique. C'est la source de frigories.

2^o Une résistance électrique de nickel-chrome enroulée autour d'un cadre en verre. C'est la source de calories.

3^o Un bon agitateur qui égalise la température du bain. Pour élever ou abaisser la température nous avons utilisé un montage électrique comprenant un thermomètre à contact, un relais électrique et la résistance en nickel-chrome d  j signalée. Nous avons employé un thermomètre à contact variable du type vertex tournant muni d'un aimant,

entraîné par un moteur synchrone. La vitesse du moteur est choisie en fonction de la vitesse d'élévation de la température que l'on désire réaliser. La vitesse de rotation d'un tour en 2 minutes correspond à une variation de la température de 1° en 5 minutes. La vitesse de rotation de 1 tour en 5 minutes correspond à une variation de la température de 1° en 12 min 30 sec.

Lorsque l'on veut refroidir le dilatomètre, le groupe frigorifique ne peut être employé directement car son inertie est très importante. Le groupe frigorifique refroidit le bain de plus de 1° en 5 minutes et la température est ajustée par chauffage à l'aide de la résistance de nickel-chrome.

C'est le thermomètre à contact dont le sens de rotation du moteur est inversé qui règle le programme de refroidissement. Pour que l'appareil fonctionne en thermostat, il suffit de régler la température du vertex à la valeur désirée.

2. Résultats. — A. Facteurs qui modifient la température de transition.
 — 1° L'HISTOIRE ANTÉRIEURE DU POLYMÈRE. — Aux températures inférieures à son point de transition, un polymère se contracte d'une manière continue jusqu'à un état d'équilibre qui est atteint d'autant plus lentement que sa température est plus éloignée de celle de transition.

Au contraire à une température supérieure au point de transition l'équilibre est atteint très rapidement.

Pour annuler toute l'histoire antérieure du polymère, les dilatomètres prêts à être utilisés sont maintenus 2 heures à une température de 20° supérieure à celle de transition du polymère.

Puis ils sont plongés dans le bain dont la température est élevée de 1° degré en 5 minutes. Avant de commencer le chauffage on attend 1 heure pour qu'ils aient pris la température du bain.

2° LA VITESSE DE CHAUFFAGE. — La température de transition varie avec la vitesse de chauffage ou de refroidissement. Pour le polytéraphthalate de glycol, elle est de 70° pour une vitesse de refroidissement de 1° en 2 minutes et de $68^{\circ}5$ pour une vitesse de refroidissement de 1 en 20 heures ⁽⁵⁾.

Lorsque l'on élève la température de 1° en 1 minute, le dilatomètre et son contenu ne sont pas en état d'équilibre avec le bain et le phénomène de transition n'est pas perceptible.

3° LA CRISTALLINITÉ. — La cristallinité augmente la température de transition du polytéraphthalate d'éthylène glycol ⁽⁵⁷⁾. Un polytéraphthalate amorphe a une température de transition voisine de 67° . Cette température est de 80° lorsque le polymère est bien cristallisé.

⁽⁵⁷⁾ M. J. KOLB et E. I. IZARD, *J. Appl. Phys.*, 1949, **20**, 564.

Les polyamides que nous avons préparés sont tous très cristallins. Les polymères fon tus ont tous été solidifiés par refroidissement lent à l'air dont la température était voisine de 20°.

4° LE DEGRÉ DE POLYMÉRISATION. — L'effet du degré de polymérisation sur la température de transition a été observé par Jenckel et Uberreiter (¹⁸). La température de transition du polyisobutylène croît avec le degré de polymérisation jusqu'à un poids moléculaire de 10⁴. Puis, pour des poids moléculaires plus importants elle conserve la valeur de — 63°.

Nous avons vérifié dans le cas du polyundécanamide que le point de transition est de 46° lorsque le degré de polymérisation est supérieur à 150.

B. Tracé d'une courbe du volume en fonction de la température. — La température du bain est élevée de 1° en 5 minutes.

La température et la hauteur du mercure dans le capillaire sont relevées de degré en degré. La courbe du volume en fonction de la température tracée sur du papier millimétrique permet de déterminer la température de transition avec une précision de 1° à 2°.

La variation discontinue du coefficient de dilatation des nylons à la température de transition est faible par rapport à celle observée pour le polyéthylène et le buna par exemple.

Le tableau IVa indique quelques valeurs connues.

TABLEAU IVa

*Coefficient de dilatation de quelques polymères
à des températures légèrement supérieures
et légèrement inférieures à la température de transition.*

Polymère	Coefficient de dilatation α_1 au-dessus de T_2	Coefficient de dilatation α_2 au-dessous de T_2	T_2
Polyéthylène . . .	17,1-10 ⁻⁴	9,4-10 ⁻⁴	— 81°
Buna S ₁	12,0-10 ⁻⁴	7,1-10 ⁻⁴	— 82°
Nylon 6/6. . . .	4,9-10 ⁻⁴	3,9-10 ⁻⁴	49°

(¹⁸) E. JENCKEL et K. UBERREITER, *Zeit. Physik. Chem.*, 1938, **A 182**, 361.

Pour mesurer avec une bonne précision la température de transition et le volume spécifique des polyamides, il est nécessaire que le rapport du volume du polymère au volume de mercure soit aussi petit que possible.

Dans nos expériences il est compris entre 1,5 et 2.

Lorsque l'accroissement du volume du mercure et du polymère entre 10° et 70° est plus grand que le volume du capillaire, on enlève une quantité de mercure déterminée par pesée avec précision.

3. Calcul du volume spécifique et du coefficient de dilatation. —

Les dilatomètres décrits permettent de déterminer le volume spécifique et le coefficient de dilatation cubique des polymères :

$$\alpha = \frac{dV}{Vdp} \quad (1)$$

En effet, la dilatation apparente est égale à la somme des dilatations apparentes du mercure et du polymère :

$$\frac{S\Delta h}{\Delta T} = V_{Hg}(\alpha_{Hg} - \alpha_R) + V_p(\alpha_p - \alpha_R) \quad (2)$$

$\frac{\Delta h}{\Delta T}$ est la variation du niveau du mercure par degré, mesurée sur la graduation du capillaire de section S .

V_{Hg} est le volume de mercure.

$\alpha_{Hg} - \alpha_R$ est la différence des coefficients de dilatation cubique du mercure et du pyrex :

$$\alpha_{Hg} - \alpha_R = 1,7 \cdot 10^{-4}/^{\circ}C.$$

V_p et α_p sont le volume et le coefficient de dilatation du polymère. De l'équation (2) on déduit :

$$\alpha_p = \alpha_1 + \frac{S}{V_p} \frac{\Delta h}{\Delta T} - \frac{V_{Hg}}{V_p} (\alpha_{Hg} - \alpha_R) \quad (3)$$

et :

$$V_{sp} \times m = \frac{S\Delta h}{\Delta T} \frac{1}{\alpha_p - \alpha_R} - V_{Hg} \left(\frac{\alpha_{Hg} - \alpha_R}{\alpha_p - \alpha_R} \right).$$

m est le poids de polymère dans le dilatomètre.

V_{sp} est le volume spécifique du polymère.

V_{Hg} est calculé à partir du poids de mercure introduit dans le dilatomètre. La détermination de V_p est faite à partir de la densité du polymère mesurée à 30°.

Kovacks⁽⁴⁹⁾ a calculé l'erreur sur le coefficient de dilatation et le volume spécifique. Elle est de 4 p. 100 environ.

(49) A. J. KOVACKS, *Thèse Paris*, 1953, p. 18.

Bekkedahl a employé une autre méthode de calcul. A chaque température il déterminait la somme du volume du mercure et du polymère, puis connaissant le volume du mercure, calculé à partir de son poids, il en déduisait par différence le volume du polymère. Il calculait ensuite le volume spécifique et le coefficient de dilatation du polymère.

Nous avons employé indifféremment les deux méthodes de calcul.

Dans nos expériences nous avons déterminé le volume spécifique avec une précision de 2 à 3 p. 100 comme nous l'indique la comparaison des résultats de trois ou quatre expériences. Néanmoins, l'erreur sur les coefficients de dilatation cubique calculés de 5° en 5° est beaucoup plus grande car les erreurs relatives sur les faibles différences de volume et de température sont importantes. Pour avoir une précision de 5 p. 100 il faudrait calculer le coefficient de dilatation de 20° en 20°.

4. Densité des polyamides. — Les densités ont été déterminées par la méthode du tube à gradient de densité⁽⁵⁰⁾.

Cet appareil permet de déterminer avec une précision de 2 à 3.10⁻³ la densité de petits blocs de quelques décigrammes de polymères. Elle est beaucoup plus rapide et aussi précise que la méthode du flacon.

Dans le tableau IVb ci-dessous nous donnons les valeurs de la densité des polyamides que nous avons préparés.

TABLEAU IVb

Densité et indice de liaison hydrogène des polyamides.

Nom du polyamide	Indice de liaison hydrogène	Densité à 30°
Polyheptanamide	25	1,106
Polyoctanamide	22,2	1,075
Polynonanamide	20	1,066
Polydécanamide	18,2	1,051
Polyundécanamide	16,66	1,038
Polydodécanamide	15,38	1,029
Polytridécanamide	14,28	1,018
Polydocosanamide	8,68	$d < 1$
Polyméthyl-10 décanamide . .	9,09	$d < 1$
6/6	28,5	1,142
6/10	22,2	1,096

(50) J. COSTE, Thèse Paris, 1955, p. 57.

La courbe de la densité en fonction de l'indice de liaison hydrogène est une droite. La densité est donc une fonction linéaire de l'indice de liaison hydrogène (voir fig. 8).

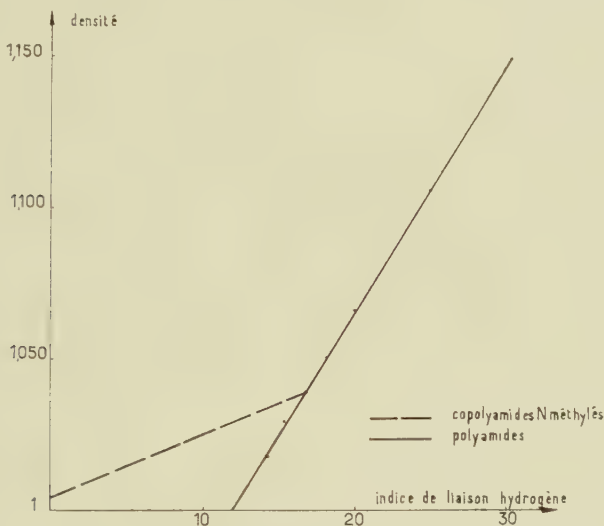


Fig. 8. — Densité des polyamides et copolyamides en fonction de l'indice de liaison hydrogène.

5. **Densité des copolyamides.** — Pour les copolymères du polyundécanamide et du poly-N-méthyl undécanamide, les densités sont rassemblées dans le tableau IVc.

TABLEAU IVc

Densité de quelques copolyundécanamide N-méthylé.

Indice de liaison	Poly - N-méthylundécanamide Polyundécanamide	Densité à 30°
0	1	1,005
4,16	0,75	1,015
8,33	0,50	1,020
10,3	0,38	1,023
16,66	0	1,038

La densité diminue quand le taux de polymère N-méthylé augmente. Nos résultats ne sont pas assez nombreux pour nous indiquer si la densité du copolyamide est proportionnelle au taux de polyundécanamide.

Ces résultats montrent que pour une même valeur de l'indice de liaison hydrogène la densité des copolyamides N-méthylés est plus grande que celle des polyamides.

En effet, la figure 8 montre que la densité du polyamide d'indice de liaison hydrogène nul est inférieure à 1. Celle du poly-N-méthyl undécanamide qui correspond au copolyamide d'indice de liaison hydrogène nul est de 1,038 à la température de 30°.

Dans le chapitre relatif aux températures de fusion des copolyamides, nous avons remarqué que les points de fusion des polyamides N-substitués et des polyamides non substitués correspondant à un indice de liaison hydrogène nul sont très différents. En effet, ceux des polymères N-substitués sont beaucoup plus bas que celui du polyéthylène.

Ces résultats sur les densités et les températures de fusion montrent que l'intervention des groupements *alcoyls* rend impossible la comparaison entre les propriétés des copolyamides N-substitués et celles des polyamides normaux.

6. Volume spécifique, coefficient de dilatation et température de transition des polyamides. — Le calcul du volume spécifique et du coefficient de dilatation des polyamides a été fait tous les 5° dans un intervalle de température de 50° à 70°.

Les valeurs obtenues dans le cas du polydécanamide sont rassemblées dans le tableau IVd.

Pour chacun des polyamides les courbes du volume spécifique en fonction de la température permettent de déterminer la température de transition avec une précision de 2° environ.

Dans le tableau IVe sont rassemblées les valeurs du coefficient de dilatation avant et après la transition, la température de transition et l'indice d'interaction hydrogène des polyamides.

Sur la courbe des températures de transition en fonction de l'indice d'interaction hydrogène (voir fig. 3), les points figurant les polyamides à nombre pair de CH₂ s'alignent assez bien.

Les points représentant les polyamides à nombre impair de CH₂ encadrent bien la droite qui joint les points représentatifs des polyamides à nombre pair de CH₂.

En conclusion nos résultats montrent que les polyamides que nous avons préparés par polycondensation d' ω -amino-acides ont des températures de fusion et de transition qui sont proportionnelles à leur indice d'interaction hydrogène.

Ces résultats sont conformes aux données théoriques que nous avons rappelées dans le chapitre premier et sont une application directe de la loi de G. Champetier et R. Aelion.

TABLEAU IVd

Volume spécifique et coefficient de dilatation du polydécanamide à différentes températures.

Température	Volume spécifique	$\alpha \times 10^4$
5°	0,9521	2,95
10°	0,9537	2,74
15°	0,9550	3,01
20°	0,9564	2,85
25°	0,9576	2,85
30°	0,9590	2,86
35°	0,9603	3,24
40°	0,9616	3,56
45°	0,9633	4,19
50°	0,9653	4,09
55°	0,9673	3,87
60°	0,9691	4,23

TABLEAU IVe

Température de transition et coefficients de dilatation de quelques polyamides

Nom des polyamides	T_1	T_2	T_f ° K / T_2 ° K	$\alpha \times 10^{+4}$ à 30°	$\alpha_1 10^{+4}$	$\alpha_2 10^{+4}$	$\alpha_2 \times T_2 \times 10^{+4}$
Polyheptanamide . .	25	62	0,66	2,4	3,5	4,2	252
Polyoctanamide . .	20	51	0,68	2,8	3,1	3,5	178
Polynonanamide . .	20	51	0,67	3,1	3,6	4,4	224
Polydécanamide . .	16,3	43	0,67	2,9	3,5	4,2	180
Polyundécanamide . .	16,6	46	0,68	3,1	3,6	4,5	207
Polydodécanamide . .	13,8	37	0,68	3,7	3,8	4,5	166
Polytridécanamide . .	14,2	41	0,69	4,25	4,4	5,2	213

α est le coefficient de dilatation à 30°.

α_1 est le coefficient de dilatation avant la transition.

α_2 est le coefficient de dilatation après la transition.

Le rapport de la température de fusion à la température de transition exprimé en degré Kelvin est voisin de 0,7. Pour un indice d'interaction hydrogène nul la température de transition est voisine de -20° . Cette température correspond à la température de transition du polyéthylène. Mais les valeurs données dans la littérature sont très différentes suivant les auteurs et la préparation du polymère. Nous ne connaissons que la valeur de la température de transition du polyéthylène basse pression de Zeigler dont la structure non ramifiée correspond assez bien à celle de nos polyamides.

Le tableau IVe montre aussi que les coefficients de dilatation augmentent lorsque l'indice d'interaction hydrogène diminue. Cependant les coefficients de dilatation ont presque tous la même valeur avant ou après la transition.

Spencer et Boyer⁽²¹⁾ en s'inspirant des théories sur la fusion de Lennard, Jones et Devonshire ont montré que le produit $T_2 \times \alpha_2$ est égal à une constante dans une même classe de polymère.

Bien que la précision de nos mesures sur α_2 soit de 10 p. 100 et que la différence entre la température de transition du polyheptanamide et

celle du polytridécanamide soit de 20° , les résultats prouvent que lorsque la température de transition croît le coefficient de dilatation diminue.

Le calcul de $\alpha_2 \times T_2$ montre aussi que nos résultats vérifient assez bien la loi de Spencer et Boyer.

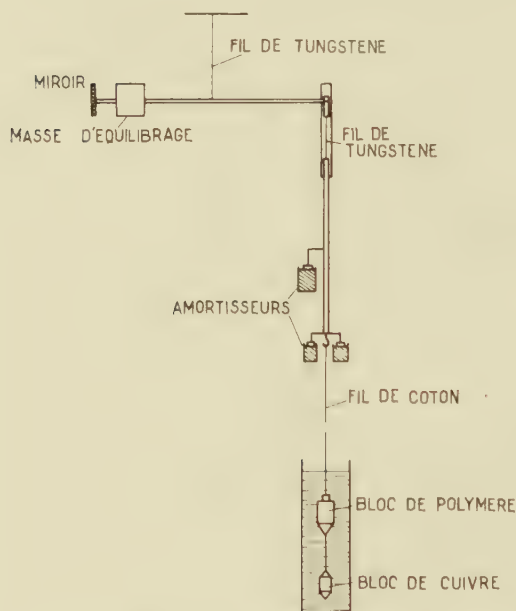


Fig. 9. — Balance de densité.

3^o Balance de densité. — a) Description de l'appareil. — Pour enregistrer les variations de la poussée hydrostatique sur le bloc de polymère, nous avons utilisé une thermobalance de Chevenard.

(21) R. S. SPENCER et R. B. BOYER, *J. Appl. Phys.*, 1944, **15**, 398.

L'une des extrémités du fléau de la balance est munie d'un miroir.

A l'autre extrémité sont suspendus au bout d'un fil, un bloc de polymère et un bloc de cuivre utilisé pour lester le polymère moins dense que l'huile de silicone de faible viscosité dans laquelle ils sont tous les deux immergés (voir fig. 9).

Cette huile est versée dans un récipient cylindrique de cuivre de 1 mm d'épaisseur, de 4 cm de diamètre et de 20 cm de haut. Ce cylindre est placé dans un bain d'huile de vaseline identique à celui dans lequel les dilatomètres étaient plongés.

Les variations de la poussée hydrostatique en fonction du temps ont été enregistrées photographiquement. L'enregistrement graphique plus précis peut être réalisé avec les nouveaux modèles de thermobalance. La température est enregistrée en fonction du temps au moyen d'un montage classique comprenant une sonde thermoélectrique à fil de platine, un pont de Weadstone, une pile étalon et un galvanomètre enregistreur.

Cet ensemble permet de mesurer les variations de la poussée en fonction de la température et d'en déduire le volume spécifique et le coefficient de dilatation du polymère à une température déterminée.

b) Calcul du volume spécifique et du coefficient de dilatation. — Si V_0 est le volume du polymère à 0° .

α_p son coefficient de dilatation cubique,

α_s le coefficient de dilatation cubique de l'huile de silicone, d_0 la densité de l'huile à 0° , t la température.

La poussée hydrostatique se calcule au moyen de l'expression :

$$P = \frac{V_0(1 + \alpha_p t) \times d_0}{1 + \alpha_s t}.$$

La poussée n'est pas une fonction linéaire de la température.

D'autre part comme :

$$\alpha_s = 0,95 \cdot 10^{-3}$$

et :

$$0,3 < \alpha_p \times 10^{+4} < 0,5$$

le calcul de la dérivée de la poussée par rapport à la température montre que la poussée décroît lorsque la température augmente.

Après la transition, la poussée diminue moins rapidement qu'avant la transition car α_p a augmenté.

Sur les diagrammes enregistrés photographiquement on mesure les variations de la pression hydrostatique de l'ensemble immergé. La variation de la poussée exercée sur le bloc de cuivre qui sert à lester le polymère est déterminée par une expérience préalable où le bloc de cuivre seul est immergé.

Si V_0 et V_1 sont les volumes du polymère à t_0 et t_1 et d_0 et d_1 les densités à t_0 et t_1 :

$$\Delta P = V_1 d_1 - V_0 d_0$$

en posant :

$$d_1 = \frac{d_0}{1 + \alpha_s \Delta t} \quad \text{si} \quad \Delta t = t_1 - t_0$$

on en déduit :

$$V_1 = \frac{V_0 d_0 + \Delta P}{d_0} (1 + \alpha_s \Delta t).$$

Si V_{spl} est le volume spécifique à t et P_1 le poids de polymère :

$$V_{\text{spl}} = \frac{V_1}{P_1} \quad \text{et} \quad \alpha p_{t_1}^{t_0} = \frac{V_1 - V_0}{V_0 \Delta t}.$$

C. Calcul d'erreur. — Le calcul montre que l'erreur sur le volume spécifique est de l'ordre de 2 p. 100.

L'erreur sur le coefficient de dilatation est plus grande en effet :

$$\frac{\Delta \alpha}{\alpha} = \frac{\Delta(V_1 - V_0)}{V_1 - V_0} + \frac{\Delta V_0}{V_0} + \frac{\Delta \Delta t}{\Delta t}.$$

Pour avoir une précision de 2 à 3 p. 100, il faut immerger un bloc de nylon de 10 g environ et calculer le coefficient de dilatation entre deux températures différentes d'au moins 20°.

Le terme le plus important $\frac{\Delta(V_1 - V_0)}{V_1 - V_0}$ est égal à environ deux centièmes si V_0 est mesuré à un millième près car $(V_1 - V_0)$ est voisin de 0,1 cm³.

On peut donc obtenir des résultats aussi précis avec la balance de densité qu'avec les dilatomètres à condition de prendre les précautions indiquées.

D. Résultats. — Nous donnons à titre d'exemple les valeurs du volume spécifique du polydécanamide obtenues par cette méthode. Les résultats peuvent être comparés à ceux obtenus par dilatométrie. L'écart est inférieur à 1 p. 100 sur le volume spécifique (voir tableau IVg).

La température de transition du polydécanamide déterminée par cette méthode est de $43^\circ \pm 1^\circ$.

7. Dilatométrie des copolymères. — Les volumes spécifiques et les coefficients de dilatation des copolyamides préparés par copolycondensation de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque ont été déterminés par dilatométrie.

Le fluide de remplissage utilisé était le mercure, car l'alcool dissout les copolyamides.

Pour les copolymères dont la température de transition est voisine de -10° , l'étude de leur dilatation a été faite de -30° à 50° .

TABLEAU IVg

*Coefficient de dilatation
et volume spécifique du polydécanamide.*

Température	Volume spécifique	$\alpha \times 10^4$
20°5	0,956	
23°85	0,958	3,07
27°2	0,959	3,07
30°55	0,960	3,57
33°9	0,961	3,50
37°25	0,962	3,06
40°65	0,963	3,05
43°95	0,964	3,05
47°30	0,966	4,57
50°65	0,967	4,56
54°	0,969	4,55
57°35	0,970	4,55
60°75	0,9715	4,04
64°1	0,973	5,04
67°45	0,975	5,04

Pour avoir une meilleure précision, il aurait fallu faire des mesures à des températures plus basses. Mais l'obtention de ces basses températures crée un problème difficile car le mercure ne peut être utilisé au-dessous de -35° , son point de fusion étant de -38° . L'huile de silicone de faible viscosité ou l'éther de pétrole peuvent servir de fluide de remplissage.

D'autre part, le coefficient de dilatation des copolyamides augmente progressivement dans un intervalle de 20° environ au voisinage de la température de transition. La détermination de la température de transition est beaucoup moins précise que celle des polyamides, il est nécessaire d'affectuer les mesures dans un intervalle de température encadrant la température de transition d'au moins 50° à 60° .

Les résultats de température de transition et des coefficients de dilatation sont rassemblés dans le tableau IVh.

TABLEAU IVh
*Température de transition
 et coefficient de dilatation des copolyamides.*

N-méthyl undécaneamide $\times 100$ Undécaneamide	T_2	α_1	α_2	$T_2 \text{ } ^\circ \text{K} / T_f \text{ } ^\circ \text{K}$
100	— 12°	2,5-3	3,5	0,73
90	— 6°	3	3,8	
60	— 5°	2,5	3,7	
50	7°	3,5	4	0,7
35	12°	3,5	4,5	
25	34°			0,7
0	46°	3,6	4,5	0,68

La température de transition comme la température de fusion diminue brusquement quand on augmente le taux de N-méthyl undécaneamide jusqu'à la proportion de 50 p. 100, puis la température de transition baisse beaucoup plus lentement jusqu'à celle du poly-N-méthyl undécaneamide.

Les rapports de la température de transition et de la température de fusion exprimés en degré Kelvin sont voisins de 0,7.

Les températures de transition de ces copolyamides suivent donc la même loi que les températures de fusion. Il est donc impossible d'établir une loi qui relie leur température de transition à leur indice d'interaction hydrogène. Une étude effectuée avec des copolyamides dont les groupements méthyl seraient disposés régulièrement le long de la chaîne, et non statistiquement, donnerait sans doute des résultats différents, mais plus interprétables.

CHAPITRE V

Propriétés mécaniques.

1° Introduction. — Les propriétés mécaniques des hauts polymères sont liées à leur structure macromoléculaire.

La grande énergie de cohésion du nylon 6 6 est responsable de sa forte résistance à la rupture, de l'ordre de 60 kg/mm² : résistance égale à celle de certains aciers.

Pour mettre en évidence l'influence de la structure sur les propriétés mécaniques des polyamides et copolyamides, nous avons étudié en fonction de leur indice d'interaction hydrogène, leur résistance à la rupture, leur module d'Young par la méthode des petits cycles fixés et leur élasticité par la méthode des grands cycles.

2° Technique expérimentale. — *a) Filage.* — Les fils sont obtenus par extrusion du polymère chauffé 20° au-dessus de son point de fusion sous pression d'azote à travers un capillaire de 0,5 mm de diamètre environ. La filière est un tube de pyrex dont une extrémité a été étirée. Elle est chauffée au moyen d'un four électrique en laiton.

Le fil extrudé est refroidi à l'air. Il n'est pas refroidi par trempe dans un bain d'eau froide, car l'humidité peut diminuer la résistance à la rupture de 10 à 15 p. 100.

b) Types d'essais. — Les essais mécaniques ont été réalisés au moyen de la micromachine de traction de P. Chevenard.

P. Chevenard, G. Champetier et ses collaborateurs ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴²⁾ ⁽⁵²⁾ l'ont utilisée pour étudier les propriétés mécaniques des fibres textiles, en particulier des polyamides.

Elle nous a permis de réaliser trois types d'essais :

1° Les diagrammes de la force en fonction de l'allongement.

2° Les diagrammes des petits cycles fixés qui permettent d'étudier les variations du module d'Young en fonction de la charge et d'en apprécier grossièrement la valeur.

3° Les diagrammes des grands cycles qui font apparaître le caractère élastique.

3° Propriétés mécaniques des polyamides. — Les propriétés mécaniques des polyamides dépendent d'un très grand nombre de facteurs qui rendent leur détermination très délicate et peu précise.

La charge à la rupture des polyamides du type Nylon augmente avec le degré de polymérisation et tend vers une limite atteinte pour un degré de polymérisation voisin de 50. Le $\overline{D_p}$ des polyamides dont nous indiquons les propriétés mécaniques, est supérieur à 100.

L'étréage à froid, la vitesse d'extrusion et de refroidissement après l'extrusion, le taux de cristallisation font aussi varier considérablement les propriétés mécaniques des Nylons ⁽⁵³⁾ et ⁽⁵⁴⁾.

Toutes les mesures ont été faites avec des fils préalablement étirés,

⁽⁵²⁾ P. CHEVENARD et G. CHAMPETIER, *Bull. Soc. Chim.*, 1946, **13**, 464.

⁽⁵³⁾ W. CAROTHERS et R. HILL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **54**, 1579.

⁽⁵⁴⁾ *FIBERS FROM SYNTHETIC POLYMERS*, Elsevier, p. 369.

jusqu'à la rupture au moyen de la micromachine de traction. Pendant ce premier étirage, on observe sur le diagramme de traction une série de soubresauts qui sont dus à l'orientation des cristallites du polyamide parallèlement à l'axe de la fibre. Ce traitement permet aux interactions hydrogène de s'établir au maximum entre les chaînes des polyamides et d'augmenter considérablement leurs propriétés mécaniques (³²).

La courbe de traction obtenue avec des fils étirés est continue. Les vitesses d'extrusion et de refroidissement des fils étaient identiques afin d'obtenir des résultats comparables.

D'autre part, les propriétés mécaniques dépendent aussi de la vitesse de la sollicitation. Tous les essais ont été réalisés avec une vitesse d'allongement de 6 mm par minute.

a) **Résistance à la rupture.** — Dans le tableau Va, nous avons groupé les résistances à la rupture des polyamides que nous avons préparés.

TABLEAU Va

Résistance à la rupture de quelques polyamides.

Nom	Résistance à la rupture en kg/mm ²	Indice d'interaction hydrogène	
Polyheptanamide . . .	55	25	
Polyoctanamide . . .	60	20	
Polynonanamide . . .	59	20	
Polydécanamide . . .	45	16,3	
Polyundécanamide . .	45	16,6	
Polydodécanamide . .	40,3	13,8	
Polytridécanamide . .	31	14,2	

Les valeurs indiquées dans le tableau sont les moyennes de 5 ou 6 essais.

La mesure du diamètre des éprouvettes déterminée au moyen d'un oculaire micrométrique ne permet pas une précision supérieure à 10 p. 100. C'est d'ailleurs ce que l'on vérifie en multipliant les expériences.

Ce mode d'investigation n'est pas assez précis pour nous permettre d'affirmer qu'une loi relie la résistance à la rupture aux indices de liai-

son hydrogène des polyamides. Cependant la résistance à la rupture augmente avec l'indice d'interaction hydrogène.

Le polyheptanamide présente une anomalie : il cristallise très rapidement après son extrusion et son taux d'étirage à froid est moins élevé que celui des autres polyamides. Il en résulte un taux d'interaction hydrogène entre chaînes macromoléculaires plus faible, qui entraîne une diminution de la résistance à la rupture.

b) Diagrammes des « petits cycles fixés ». — La détermination du module d'Young par cette méthode n'est pas assez précise, mais l'étude des variations du module d'Young en fonction de la force de traction peut être faite, car elle est entreprise sur un même fil.

Nous avons vérifié pour chacun de nos polyamides que le module d'Young est proportionnel à la force de traction.

Dans le tableau Vb nous avons noté les résultats obtenus avec un fil de polyoctanamide.

$\Delta f''/f_0''$ correspond à l'accroissement relatif du module d'Young.

TABLEAU Vb

*Accroissement relatif du module d'Young
en fonction de la force de traction.*

Numéro du cycle	F en kg/mm ²	$\Delta f''/f_0''$
1	5,8	0,20
2	10,5	0,63
3	15,3	1,14
4	21,1	1,47
5	25,6	1,8
6	31,7	2,53
7	34,6	2,95
8	40,1	3,48
9	45,6	4,19

Nous avons cherché à comparer les pentes des courbes représentant l'accroissement relatif du module d'Young des fils de nos polyamides en fonction de la force de traction, mais, comme dans le cas de la charge à la rupture, ces produits ont des propriétés trop voisines pour que l'on puisse, par cette méthode expérimentale, les distinguer.

De ces essais nous concluons uniquement que l'accroissement relatif du module d'Young est proportionnel à la tension exercée aux extrémités des fils de polyamides étudiés. P. Chevenard et G. Champetier ont attribué cette élasticité des Nylons à l'ouverture réversible et temporaire des angles valenciels.

Résultats pour les copolyamides. — *a)* Résistances à la rupture et taux d'allongement. — R. Aelion ⁽⁵⁵⁾ a étudié les propriétés mécaniques des copolyamides N-méthylés. M. Lavalou ⁽⁵⁶⁾ a étendu cette étude au cas de nombreux copolyamides dont le taux de substitution sur l'azote est de 50 p. 100.

Dans ce travail nous ne donnons de résultats que pour les copolyamides N-éthylés. Les résistances à la rupture et les taux d'allongement des copolyamides N-éthylés préparés sont figurés dans le tableau Vc.

TABLEAU Vc

*Résistance à la rupture
et taux d'allongement de copolyamides N-éthylés.*

	F/S kg/mm ²	Taux d'allongement p. 100
Polyundécanamide	45	25
75 p. 100 polyundécanamide	30-35	40
25 p. 100 poly N-éthyl undécanamide		
50 p. 100 polyundécanamide	22-23	110
50 p. 100 poly N-éthyl undécanamide		
25 p. 100 polyundécanamide	2 à 5	920
75 p. 100 poly N-éthyl undécanamide		

Le poly-N-éthyl undécanamide est fluide à la température ordinaire. Nous n'avons pas pu le filer. Le bas point de fusion du copolyamide à 75 p. 100 de poly-N-éthyl undécanamide rend son filage beaucoup plus difficile. Comme dans le cas du point de fusion, la résistance à la rupture diminue à peu près proportionnellement avec le taux de substitution jusqu'au copolymère 50-50. Puis dans le cas du copolyamide à 75 p. 100 de monomère substitué, la charge diminue plus brusquement et l'allongement augmente considérablement.

⁽⁵⁵⁾ R. AELION, *Thèse Paris*, 1948, p. 47.

⁽⁵⁶⁾ M. LAVALOU, *Thèse Paris*, 1958, p. 120.

b) Diagrammes des petits cycles fixés. — L'accroissement relatif du module d'Young est proportionnel à la charge. Les valeurs de $\Delta f'/f'_0$ sont assez différents d'un copolymère à un autre pour permettre la comparaison des résultats réunis dans les tableaux Vd, Ve et Vf.

TABLEAU Vd

Copolyamide à 25 p. 100 de N-éthylation.

N° du cycle	f en kg/mm ²	$\Delta f'/f'_0$
1	5,5	0,71
2	10	1
3	15,3	1,78
4	18,7	2,09
5	23,2	2,48

TABLEAU Ve

Copolyamide à 50 p. 100 de N-éthylation.

N° du cycle	F en kg/mm ²	$\Delta f'/f'_0$
1	2,4	1,2
2	4,5	2,6
3	6	3,6
4	7,6	4,6
5	9,8	6,7
6	10,8	7,2
7	12,8	8,5
8	15,1	9,7
9	17,3	12,4
10	18,7	13,9

TABLEAU Vf

Copolyamide à 75 p. 100 de N-éthylation.

N° du cycle	F en kg/mm ²	$\Delta f/f_0$
1	0,17	0,8
2	0,3	1
3	0,4	1,3
4	0,52	1,7
5	0,63	1,85

Les résultats montrent que l'accroissement relatif du module d'Young est proportionnel à la charge. D'autre part, la pente de la courbe de l'accroissement relatif au module d'Young en fonction de la charge est d'autant plus grande que le taux de N-éthylation du copolyamide est élevé.

Dans le tableau Vg nous avons groupé les valeurs de la charge correspondant à un accroissement relatif du module d'Young de 2,5 pour un certain nombre de copolyamides.

TABLEAU Vg

*Charge de copolyamides
pour un accroissement relatif du module d'Young de 2,5.*

	$\Delta f/f_0$	f en kg/mm ²
Polyundécaneamide	2,5	30
25 p. 100 de N-éthylation . . .	2,48	23
50 p. 100 de N-éthylation . . .	2,5	4,5
75 p. 100 de N-éthylation . . .	2,5	0,85
50 p. 100 de N-méthylation (*) .	2,5	5,3
50 p. 100 de N-isobutylation (*) .	2,5	2,4

Les valeurs avec une astérisque sont extraites de la thèse de M. Lavalou (*Thèse Paris*, 1958, p. 130-131).

Le module d'Young des copolyamides n'a pu être mesuré au moyen de la micromachine de traction de Chevenard. Néanmoins, qualitativement, il est d'autant plus faible que le taux N-éthylation est plus grand.

Les copolyamides sont donc d'autant plus élastiques que le nombre d'atomes d'hydrogène des fonctions amides substituées par un radical alcoyl est plus grand.

En effet, la suppression des liaisons hydrogène par N-alcoylation facilite la libre rotation des segments de molécule autour des liaisons covalentes. Les mouvements microbrowniens dus à l'agitation thermique, d'autant plus grands qu'ils sont moins gênés par la cohésion moléculaire, permettent à l'élastomère de se rétracter après un effort de tension.

Les diagrammes de grands cycles sont en accord avec ces résultats.

D'autre part, la pente de la courbe de l'accroissement relatif du module d'Young que l'on peut déterminer avec une bonne précision est d'autant plus grande que le copolyamide est plus élastique. Cette propriété permet d'apprécier qualitativement les propriétés élastiques des fibres.

Les valeurs du tableau Vg montrent que les copolyamides sont d'autant plus élastiques que le radical substitué à l'hydrogène du groupe amide est plus encombrant. Par exemple, le radical isobutyl gêne considérablement l'établissement des liaisons hydrogènes interchaîne et les copolyamides N-isobutylés sont plus élastiques que les N-éthylés, et les N-éthylés plus que les N-méthylés.

c) Diagrammes des grands cycles. — Ces diagrammes permettent de mesurer l'allongement ΔL_r que conserve sans tension un fil qui a été allongé de ΔL .

La figure 10 représente un diagramme obtenu pour un des fils des trois copolyamides étudiés.

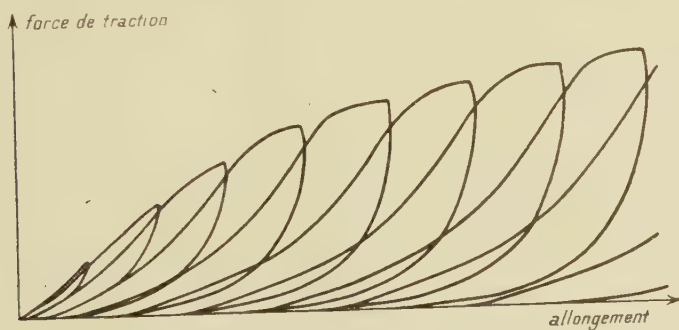


Fig. 10. — Diagramme des grands cycles d'un copolyundécanamide à 50 p. 100 de N-éthylation.

Les valeurs de ΔL et ΔL_r sont rassemblées dans les tableaux Vh, Vi et Vj et comparées sur la figure 11.

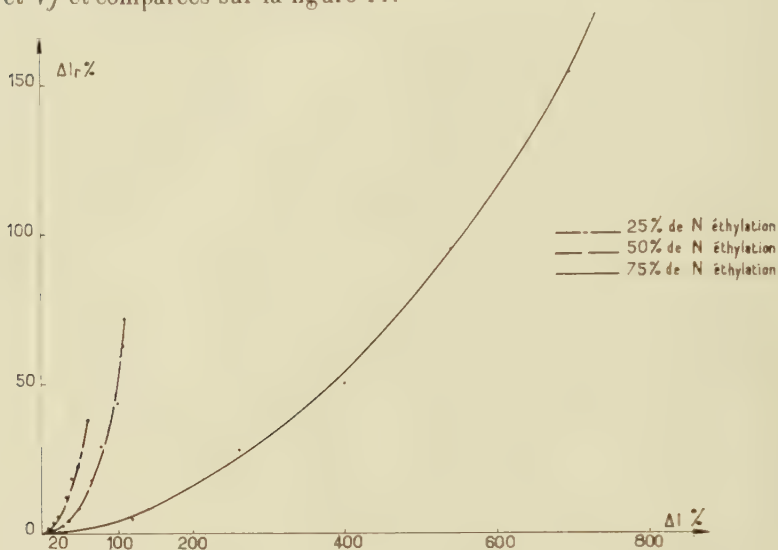


Fig. 11. — Courbe de Δl_r en fonction de Δl des trois copolyundécanamides N-éthylés.

TABLEAU Vh

Copolyamide à 25 p. 100 de N-éthylation.

	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
ΔL	6,7	10,0	16,4	21,7	30,8	38,0	46,5
ΔL_r	0,8	1,6	2,4	4,7	11,8	18,2	22,2

TABLEAU Vi

Copolyamide à 50 p. 100 de N-éthylation.

	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
ΔL	12	24	35,8	49,5	64,2	78	93,7	107
ΔL_r	0	2	4	8	18	29	43	62

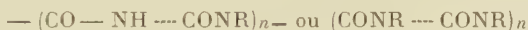
TABLEAU Vj

Copolyamide à 75 p 100 de N-éthylation.

	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100	P. 100
ΔL	120	258	395	540	695	890
ΔL_r	5,3	28	50	95,5	154	236

La technique des grands cycles permet de vérifier que le taux de N-éthylation augmente les propriétés élastiques des copolyamides.

Les courbes de la figure 11 ont la même allure que les courbes d'allongement en fonction de la charge. La première partie AB correspond à la déformation élastique du fil, puis la partie BC à la déformation plastique. La faible récupération élastique de ces copolyamides par rapport à celle des polyamides type Nylons obtenus par polycondensation des mélanges d'adipate de diamines substituées et non substituées est sans doute due à la présence de blocs amides secondaires plastifiés par des parties amorphes de polyamides du type :



qui sont moins bien organisés.

Les copolyamides N-éthylés n'ont pas de très bonnes propriétés élastiques car les interactions intermacromoléculaires ne sont pas assez fortes pour empêcher la déformation plastique observée.

En établissant des liaisons pontales entre les chaînes comme dans le cas de la vulcanisation du caoutchouc, il serait possible d'améliorer les propriétés élastiques de ces copolyamides. Ce type d'élastomère peut être obtenu par polycondensation d'un mélange ternaire d'acide amino-11 undécanoïque, N-éthyl amino-11 undécanoïque et de faibles quantités, environ 1 à 2 p. 100, d'acide N-éthanol amino-11 undécanoïque ou d'acide amino-11 hydroxy-10 undécanoïque.

En conclusion, les propriétés mécaniques des fils des polyamides étudiés sont trop voisines pour en déduire une loi qui les relie à leur structure. Cependant, il est possible de constater que les copolyamides montrent une haute élasticité croissante avec le taux de N-alcoylation.

CONCLUSION

Dans le cadre des travaux de G. Champetier et R. Aelion qui ont montré que la température de fusion des polyamides est une fonction linéaire de leur indice d'interaction hydrogène, nous avons cherché si d'autres propriétés physiques des polyamides suivent la même loi.

Après une étude bibliographique de la température de transition et de ses relations avec la structure du polymère, nous avons montré qu'elle est liée aux forces de cohésion moléculaire de la même manière que la température de fusion. Nous avons donc cherché à mesurer les températures de transition des polyamides de différents indices d'interaction hydrogène.

Ces polyamides ont été obtenus : soit par polycondensation de divers ω -amino-acides que nous avons préparés ou qui nous ont été offerts. Ces ω -amino-acides sont : les acides amino-7 heptanoïque, amino-8 octanoïque, amino-9 nonanoïque, amino-10 décanoïque, amino-11 undécanoïque, amino-12 dodécanoïque amino-13 tridécanoïque et amino-22 béhénique ;

soit par copolycondensation de deux amino-acides, notamment d'un amino-acide normal et d'un autre amino-acide N-alcoylé possédant tous les deux le même nombre d'atomes de carbone entre les groupes acide et amine. Nous avons préparé à cette fin trois amino-acides N-alcoylés : l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque, l'acide N-éthyl amino-11 undécanoïque et l'acide (N-pipérazino)-11 undécanoïque.

Après une étude succincte de la polycondensation et de la copolycondensation des ω -amino-acides, nous avons étudié la dilatométrie des polyamides et des copolyamides obtenus.

Deux appareils ont été employés :

1^o Les dilatomètres de Bekkedahl ;

2^o La thermobalance de Chevenard transformée en balance de densité permettant d'enregistrer en fonction de la température, les variations de la poussée hydrostatique exercée sur un polymère par un fluide dans lequel il est immergé. Cette méthode nouvelle permet de déterminer le volume spécifique et la température de transition avec une bonne précision.

Cette étude nous a montré que la densité des polyamides est une fonction linéaire de l'indice de liaison hydrogène et que leur température de transition est une fonction linéaire de leur indice d'interaction hydrogène. La température de transition des copolyamides de l'acide amino-11 undécanoïque et de l'acide N-méthyl amino-11 undécanoïque n'est pas proportionnelle au pourcentage de l'acide amino-11 undécanoïque. Comme la température de fusion, elle commence par augmenter très lentement jusqu'à environ 40 p. 100 d'acide amino-11 undécanoï-

que, puis elle augmente plus rapidement jusqu'à la température de transition du polyundécanamide.

Les propriétés mécaniques des fils de polyamides, obtenus par extrusion à travers une filière, ont été déterminées au moyen de la micromachine de traction de P. Chevenard. Elles sont trop voisines et mesurées avec une précision insuffisante pour qu'il soit possible de les relier aux indices de liaison ou d'interaction hydrogène.

Cependant, les propriétés mécaniques des fils de copolyamides N-éthylés montrent que, lorsque le taux de N-éthylation croît, leur résistance à la rupture diminue, mais que leurs propriétés hautement élastiques augmentent.

La pente de la courbe de l'accroissement relatif du module d'Young en fonction de la charge, qui peut être déterminée avec une bonne précision au moyen de la micromachine de traction, augmente avec le taux de N-éthylation. Cette propriété permet de comparer qualitativement l'élasticité des fibres synthétiques et naturelles.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les Polymères du bore.

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 4 janvier 1960.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. PÉRÈS.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris, .

JEAN SARRAILH.

